

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-335514

(43) 公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int. CL ⁶	識別記号	P I
C 0 8 L	51/06	C 0 8 L 51/06
C 0 8 K	3/26	C 0 8 K 3/26
	3/34	3/34
	5/13	5/13
	5/46	5/46

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-121892	(71) 出願人	590004903 モンテル ノース アメリカ インコーポ レイテッド アメリカ合衆国 デラウェア州 19850- 6439 ウィルミントン センターヴィル ロード 2801 ビーオーボックス15439
(22) 出願日	平成11年(1999)4月28日	(72) 発明者	ダニエル イー シュネッケンバーガー アメリカ合衆国 メリーランド州 21922 エルクトン ヘブロン ヒル 80 ビー オーボックス 1172
(31) 優先権主張番号	0 9 / 0 6 9 6 2 2	(74) 代理人	弁理士 中村 総 (外6名)
(32) 優先日	1998年4月29日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛メルカプト化合物を使用する、グラフトポリオレフィンの熱老化の改善

(57) 【要約】

【課題】熱老化の改善されたグラフトポリオレフィンを提供する

【解決手段】プロピレンポリマー材料の幹に、ステレン系及び/又はアクリル系モノマーをグラフト重合したグラフトコポリマー組成物の全重量当たり、約0.5%～約5%の2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトトリイミダゾール又は2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩、及び約0.05～約0.5%のヒンダードフェノール化合物を配合する。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平11-335514

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】組成物であって、(1)プロピレンポリマー材料の幹に、

(a)ビニル置換芳香族化合物、

(b)不飽和脂肪酸又はそのエステル、

(c)不飽和脂肪酸ジカルボン酸の無水物、及び

(d)それらの混合物から成る群から選ばれる重合モノマーをグラフト重合したグラフトコポリマー、(2)組成物の全重量当たり、約0.05%~約0.5%の立体障害フェノール化合物、及び(3)組成物の全重量当たり、約0.5%~約5.0%の亜鉛2-メルカプトベンゾチアゾール、亜鉛2-メルカプトトルイミダゾール、又は亜鉛2-メルカプトベンゾイミダゾール、から成る群を特徴とする組成物。

【請求項2】プロピレンポリマー材料が、(a)80より大きいアイソタクチック指数を有するプロピレンの結晶性ホモポリマー、(b)プロピレンと、エチレン及びC₄~C₈のα-オレフィンから成る群から選ばれるオレフィンとの結晶性コポリマーであって、オレフィンがエチレンの場合は、最大重合エチレン含有量が10重量%であり、オレフィンがC₄~C₈のα-オレフィンの場合は、それらの最大重合含有量が20重量%であり、85より大きいアイソタクチック指数を有する結晶性コポリマー、(c)プロピレンと、エチレン及びC₄~C₈のα-オレフィンから成る群から選ばれる二種のオレフィンとの結晶性ターポリマーであって、最大重合C₄~C₈のα-オレフィン含有量が20重量%であり、オレフィンの一つがエチレンである場合は、最大重合エチレン含有量が5重量%であり、85より大きいアイソタクチック指数を有する結晶性ターポリマー、(d)オレフィンポリマー組成物であって、

(i)約80%~約99%のアイソタクチック指数を有するプロピレンホモポリマー、又は、(a)プロピレンとエチレンとのコポリマー、(b)プロピレン、エチレン、及びCH₂=CHRアルファ-オレフィン(ここで、Rは、C₂~C₈の直鎖又は分岐したアルキル基である)、及び(c)プロピレン及び(i)(b)で定義されたアルファ-オレフィンから成る群から選ばれたコポリマーで、約85%~約99%のプロピレンを含有し、約80%より大きく、約98%までのアイソタクチック指数を有するコポリマーを約10%~約50重量%、

(ii)示差走査熱量計による、約20%~約60%の結晶化度を有する半結晶性の本質的に線状のコポリマーであって、(a)エチレンを50%以上含有するエチレンとプロピレン、(b)(i)(b)で定義したアルファ-オレフィンを約1%~約10%、エチレンとアルファ-オレフィンの両方を約50%~約98%、好ましくは約80%~約95%含有する、エチレン、プロピレン及び(i)(b)で定義したアルファ-オレフィン、及び(c)(i)(b)で定義したアルファ-オレフィン

2

を50%~98%含有する、エチレンと(i)(b)で定義したアルファ-オレフィンから成る群から選ばれ、室温又は周囲温度においてキシレンに不溶のコポリマーを約3%~約20重量%、及び

(iii)(a)エチレンとプロピレンとのコポリマーであって、20%~40%未満のエチレン含有量のコポリマー、(b)エチレン、プロピレン、及び(i)

(b)で定義したアルファ-オレフィンとのコポリマーであって、アルファ-オレフィンが、約1%~約10%の量で存在し、存在するエチレンとアルファ-オレフィンとが、20%~40%未満であるコポリマー、及び

(c)エチレンと(i)(b)で定義したアルファ-オレフィンとのコポリマーであって、アルファ-オレフィンを20%~40%未満含有し、任意にジエンを約0.5%~約10%含有するコポリマーから成る群から選ばれ、周囲温度でキシレン可溶で、約1.5~約4.0d1/gの固有粘度を有し、オレフィンポリマー組成物中のエチレン単位又はアルファ-オレフィン単位の合計量又はエチレンとアルファ-オレフィンとの単位の合計量が、両者がオレフィンポリマー組成物中に存在する場合、約15%~約35%であるコポリマーを約40%~約80重量%含む、

(ii)と(iii)の合計量が、全オレフィンポリマー組成物を基準にして、約65%~約80%であり、

(ii)/(iii)の重量比が、4.0未満であり、

(ii)+(iii)中のエチレン又はC₄~C₈のアルファ-オレフィン又はそれらの組合せの全含有量が、50%未満であり、少なくとも二段階の重合によって調製され、150MPa未満の曲げ弾性率を有するオレフィンポリマー組成物、及び(e)熱可塑性オレフィンであって、

(i)80より大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、又は、(a)エチレンとプロピレンとのコポリマー、(b)エチレン、プロピレン及びC₄~C₈のα-オレフィンとのターポリマー、及び(c)エチレンとC₄~C₈のα-オレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれた結晶性コポリマーであって、85%より多いプロピレン含有量と85より大きいアイソタクチック指数を有するコポリマーを約10%~約60%、

(ii)(a)エチレンとプロピレンとのコポリマー、(b)エチレン、プロピレン及びC₄~C₈のα-オレフィンとのターポリマー、及び(c)エチレンとC₄~C₈のα-オレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれた無定形コポリマーであって、任意に、約0.5%~約10%のジエンを含み、70%未満のエチレンを含み、周囲温度でキシレンに可溶のコポリマーを約20%~約60%、及び

(iii)エチレンと、プロピレン又はC₄~C₈のα-オレフィンとのコポリマーであって、周囲温度でキシレ

(3)

特開平11-335514

3

ンに不溶のコポリマーを約3%～約40%含む熱可塑性オレフィン、から成る群から選ばれ、150MPaより大きく1200MPa未満の曲げ弾性率を有する。請求項1に記載の組成物。

【請求項3】モノマーがスチレンである、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】モノマーがスチレン、 α -メチルスチレン及び無水マレイン酸である、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】モノマーが、メチルメタクリレート及びメチルアクリレートである、請求項1に記載の組成物。

【請求項6】(a)オレフィンコポリマーゴム、(b)モノアルケニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロックコポリマー、及び(c)コア-シェルゴムから成る群の一様以上から選ばれたゴム成分を、組成物の全重量を基準にして、更に約2%～約30%含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項7】約5～約60の M_w/M_n 及び約0.5～約50のメルトインデックスを有する、広い分子量分布のプロピレンポリマー材料を、組成物の全重量を基準にして、更に約5%～約90%含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項8】(a)炭酸カルシウム及び(b)タルクから成る群から選ばれた無機充填剤を、更に約20%～約35%含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】ガラス繊維を、更に約20%～約50%含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項10】グラフトコポリマーの熱老化を改善する方法であって、プロピレンポリマー材料の幹に、(a)ビニル置換芳香族化合物、(b)不飽和脂肪酸又はそのエステル、(c)不飽和脂肪酸ジカルボン酸の無水物、及び(d)それらの混合物から成る群から選ばれた重合モノマーをグラフト重合したグラフトコポリマーを、組成物の全重量当たり、(1)約0.05%～約0.5%の立体障害フェノール化合物、及び(2)約0.5%～約5.0%の亜鉛2-メルカプトベンゾチアゾール、亜鉛2-メルカプトトリスイミダゾール又は2-メルカプトベンズイミダゾールとの組合せと混合する率を特徴とする方法。

【請求項11】プロピレンポリマー材料が、(a)80より大きいアイソタクチック指数を有するプロピレンの結晶性ホモポリマー、(b)プロピレンと、エチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンから成る群から選ばれたオレフィンとの結晶性コポリマーであって、オレフィンがエチレンの場合は、最大重合エチレン含有量が10重量%であり、オレフィンが $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンの場合は、それらの最大重合含有量が20重量%であり、85より大きいアイソタクチック指数を有する結晶性コポリマー、(c)プロピレンと、エチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンから成る群から選ばれた二種のオレフィンとの結晶性ターポリマーであって、最大重合

4

$C_4 \sim C_8$ の α -オレフィン含有量が20重量%であり、オレフィンの一つがエチレンである場合は、最大重合エチレン含有量が5重量%であり、85より大きいアイソタクチック指数を有する結晶性ターポリマー。

(d)オレフィンポリマー組成物であって、

(i)約80%～約99%のアイソタクチック指数を有するプロピレンホモポリマー、又は、(a)プロピレンとエチレンとのコポリマー、(b)プロピレン、エチレン、及び $CH_2=CHR$ アルファ-オレフィン(ここで、Rは、 $C_2 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐したアルキル基である)、及び(c)プロピレン及び(i)(b)で定義されたアルファ-オレフィンから成る群から選ばれたコポリマーで、約85%～約99%のプロピレンを含有し、約80%より大きく、約98%までのアイソタクチック指数を有するコポリマーを約10%～約50重量%、

(ii)示差走査熱量計による、約20%～約60%の結晶化度を有する半結晶性の本質的に線状のコポリマーであって、(a)エチレンを50%以上含有するエチレンとプロピレン、(b)(i)(b)で定義したアルファ-オレフィンを約1%～約10%、エチレンとアルファ-オレフィンの両方を約50%～約98%、好ましくは約80%～約95%含有する、エチレン、プロピレン及び(i)(b)で定義したアルファ-オレフィン、及び(c)(i)(b)で定義したアルファ-オレフィンを50%～98%含有する、エチレンと(i)(b)で定義したアルファ-オレフィンから成る群から選ばれ、室温又は周囲温度においてキシレンに不溶のコポリマーを約3%～約20重量%、及び

(iii)(a)エチレンとプロピレンとのコポリマーであって、20%～40%未満のエチレン含有量のコポリマー、(b)エチレン、プロピレン、及び(i)

(b)で定義したアルファ-オレフィンとのコポリマーであって、アルファ-オレフィンが、約1%～約10%の量で存在し、存在するエチレンとアルファ-オレフィンとが、20%～40%未満であるコポリマー、(c)エチレンと(i)(b)で定義したアルファ-オレフィンとのコポリマーであって、アルファ-オレフィンを20%～40%未満含有し、任意にジエンを約0.5%～約10%含有するコポリマーから成る群から選ばれ、周囲温度でキシレン可溶で、約1.5～約4.0d1/gの固有粘度を有し、オレフィンポリマー組成物中のエチレン単位又はアルファ-オレフィン単位の合計量又はエチレンとアルファ-オレフィンとの単位の合計量が、両者がオレフィンポリマー組成物中に存在する場合、約15%～約35%であるコポリマーを約40%～約80重量%含む、

(ii)と(iii)の合計量が、全オレフィンポリマー組成物を基準にして、約65%～約80%であり、(ii)/(iii)の重量比が、4.0未満であり、(ii)+(iii)中のエチレン又は $C_4 \sim C_{10}$ のアル

(4)

特開平11-335514

5

ファーオレフィン又はそれらの組合せの全含有量が、50%未満であり、少なくとも二段階の重合によって調整され、150MPa未満の曲げ弾性率を有するオレフィンポリマー組成物、及び(e)熱可塑性オレフィンであって、

(i) 80より大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、又は、(a)エチレンとプロピレンとのコポリマー、(b)エチレン、プロピレン及びC₄～C₈のα-オレフィンとのターポリマー、及び(c)エチレンとC₄～C₈のα-オレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれた結晶性コポリマーであって、85%より多いプロピレン含有量と85より大きいアイソタクチック指数を有するコポリマーを約10%～約60%、

(ii) (a)エチレンとプロピレンとのコポリマー、(b)エチレン、プロピレン及びC₄～C₈のα-オレフィンとのターポリマー、及び(c)エチレンとC₄～C₈のα-オレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれた無定形コポリマーであって、任意に、約0.5%～約10%のジエンを含み、70%未満のエチレンを含み、周囲温度でキシレンに可溶のコポリマーを約20%～約80%、及び

(iii) エチレンと、プロピレン又はC₄～C₈のα-オレフィンとのコポリマーであって、周囲温度でキシレンに不溶のコポリマーを約3%～約40%含む熱可塑性オレフィン、から成る群から選ばれた組成物が、150MPaより大きく1200MPa未満の曲げ弾性率を有する。請求項10に記載の方法。

【請求項12】モノマーがスチレンである、請求項10に記載の方法。

【請求項13】モノマーがスチレン、α-メチルスチレン及び無水マレイン酸である、請求項10に記載の方法。

【請求項14】モノマーが、メチルメタクリレート及びメチルアクリレートである、請求項10に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロピレンポリマー材料のグラフトコポリマーの熱安定化に関する。

【従来の技術】ポリオレフィン、一般に、長期間の劣行が要望或いは要求される場所の製品に、或いは、これらの製品が、ポリオレフィン組成物における酸化劣化の速度を加速する、一般に、「熱老化」と言われる、昇温で曝される場所で使用される。この様に、ポリオレフィンは、それらの本来の性質、例えば、昇温での伸び及び引張り強度を、劣行の為の所望の期間中維持される事が必須である。メルカプト化合物、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトトルイミダゾール及び2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩が、熱可塑性エラストマーの熱老化の改善に有用である

6

率は、米国特許第5,196,462号明細書に開示されている様に公知である。又、亜鉛メルカプト化合物が、熱可塑性エラストマーに、立体障害フェノール化合物と組合わせて使用できる事も、米国特許第5,158,997号明細書に開示されている。

【0002】又、メルカプト化合物の亜鉛塩は、様々なポリマーの耐炎及び耐燃剤組成物として使用されている。例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール及びベンズイミダゾールの亜鉛塩は、燃焼の際の耐燃剤としてポリスチレンに使用されている事が米国特許第4,011,194号明細書に開示されている。米国特許第4,857,673号明細書は、アンチモン化合物、鉛化合物、過酸化水素硬化剤及びエチレンホモポリマー又はコポリマー、それらのエチレンポリマーとその他のポリマーとのブレンドを含む耐炎耐熱組成物における、ヒンダードフェノールとメルカプトベンゾイミダゾール又はメルカプトトルイミダゾールの亜鉛塩との組合せの使用を開示している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】又、熱老化は、ポリプロピレンのグラフトポリマーに伴う問題である。然しながら、ポリスチレン及び、ポリプロピレンの幹上にグラフトしたその他の重合モノマーの劣化のメカニズムは、ポリオレフィンのそれとは幾分異なり、グラフトポリマーは、ポリオレフィンの幹が独立して劣化するもので、例えば、変性されていないポリスチレンの熱酸化安定性は、比較的に高く、一方、ポリプロピレンは、酸化に対して非常に敏感であり、適当な安定化なしには使用する事が出来ない。この様に、様々なモノマーがグラフト重合したプロピレンポリマー材料の熱老化を改善する添加剤に対する要望が未だ存在する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の組成物は、

(1)プロピレンポリマー材料の幹に、(a)ビニル置換芳香族化合物、(b)不飽和脂肪酸又はそのエステル、(c)不飽和脂肪酸ジカルボン酸の無水物、及び(d)それらの混合物から成る群から選ばれた重合モノマーをグラフト重合したグラフトコポリマー、(2)組成物の全重量当たり、約0.05%～約0.5%の立体障害フェノール化合物、及び(3)組成物の全重量当たり、約0.5%～約5.0%の亜鉛2-メルカプトベンゾチアゾール、亜鉛2-メルカプトトルベンゾチアゾール、又は亜鉛2-メルカプトベンズイミダゾール、から成る。

【0005】又、無機充填剤又はガラス繊維を含有する組成物も調整された。ヒンダードフェノールとメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを含むグラフトコポリマーは、この亜鉛塩なしの組成物と比較して、改善された熱老化性を示す。

【発明の実施の態様】本発明のグラフトポリマーの幹と

(5)

特開平11-335514

7

して使用されるプロピレンポリマーは、(a) 80より大きい、好ましくは約85～約99のアイソタクチック指数を有するプロピレンの結晶性ホモポリマー、(b) プロピレンと、エチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンから成る群から選ばれるオレフィンとの結晶性コポリマーであって、オレフィンがエチレンの場合は、最大重合エチレン含有量が10重量%、好ましくは約4重量%であり、オレフィンが $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンの場合は、それらの最大重合含有量が20重量%、好ましくは約16%であり、85より大きいアイソタクチック指数を有する結晶性コポリマー、(c) プロピレンと、エチレン及び $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンから成る群から選ばれる二種のオレフィンとの結晶性ターポリマーであって、最大重合 $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィン含有量が20重量%、好ましくは約16重量%であり、オレフィンの一つがエチレンである場合は、最大重合エチレン含有量が5重量%、好ましくは約4重量%であり、85より大きいアイソタクチック指数を有する結晶性ターポリマー、【0006】(d) オレフィンポリマー組成物であって、(i) 約80%～約99%、好ましくは約85%～約99%のアイソタクチック指数を有するプロピレンホモポリマー、又は、(a) プロピレンとエチレンとのコポリマー、(b) プロピレン、エチレン、及び $CH_2 = CHR$ アルファ-オレフィン(ここで、Rは、 $C_2 \sim C_{10}$ の直鎖又は分岐したアルキル基である)、及び(c) プロピレン及び(i) (b) で定義されたアルファ-オレフィンから成る群から選ばれたコポリマーで、約85%～約99%、好ましくは約90%～約99%のプロピレンを含有し、約80%より大きく、約98%まで、好ましくは85%より大きく約98%までのアイソタクチック指数を有するコポリマーを約10%～約50重量%、好ましくは約10%～約40%、最も好ましくは約20%～約35%、(i) 示差走査熱量計による、約20%～約60%の結晶化度を有する半結晶性の本質的に線状のコポリマーであって、(a) エチレンを50%以上含有するエチレンとプロピレン、(b) (i) (b) で定義したアルファ-オレフィンを約1%～約10%、エチレンとアルファ-オレフィンの両方を約50%～約98%、好ましくは約80%～約95%含有する、エチレン、プロピレン及び(i) (b) で定義したアルファ-オレフィン、及び(c) (i) (b) で定義したアルファ-オレフィンを50%～98%、好ましくは約80%～約95%含有する、エチレンと(i) (b) で定義したアルファ-オレフィンから成る群から選ばれ、室温又は周囲温度においてキシレンに不溶のコポリマーを約3%～約20%、好ましくは約7%～約15%、及び【0007】(i) (i) (a) エチレンとプロピレンとのコポリマーであって、20%～40%未満、好ましくは20%～約38%、最も好ましくは約25%～約38%のエチレン含有量のコポリマー、(b) エチレン、プ

8

ロピレン、及び(i) (b) で定義したアルファ-オレフィンのコポリマーであって、アルファ-オレフィンが、約1%～約10%、好ましくは約1%～約5%の量で存在し、存在するエチレンとアルファ-オレフィンとが、20%～40%未満であるコポリマー、及び(c) エチレンと(i) (b) で定義したアルファ-オレフィンのコポリマーであって、アルファ-オレフィンを20%～40%未満、好ましくは20%～約38%、最も好ましくは約25%～約38%含有し、任意にジエンを約0.5%～約10%、好ましくは約1%～約5%含有するコポリマーから成る群から選ばれ、周囲温度でキシレン可溶で、約1.5～約4.0 d l / g、好ましくは約1.7～約3.0 d l / g の固有粘度を有し、オレフィンポリマー組成物中のエチレン単位又はアルファ-オレフィン単位の合計量又はエチレンとアルファ-オレフィンの単位の合計量が、両者がオレフィンポリマー組成物中に存在する場合、約15%～約35%であるコポリマーを約40%～約80%、好ましくは約40%～約70%含み、【0008】(i) (i) と(i) (i) の合計量が、全オレフィンポリマー組成物を基準にして、約65%～約80%であり、(i) (i) / (i) (i) の重量比が、4.0未満、好ましくは約0.1～約0.3であり、(i) (i) + (i) (i) 中のエチレン又は $C_4 \sim C_{10}$ のアルファ-オレフィン又はそれらの組合せの全含有量が、50%未満、好ましくは約20%～約45%であり、少なくとも二段階の重合によって調製され、150 MPa未満の曲げ弾性率を有するオレフィンポリマー組成物、又は(e) 熱可塑性オレフィンであって、(i) 80より大きいアイソタクチック指数を有する結晶性プロピレンホモポリマー、又は、(a) エチレンとプロピレンとのコポリマー、(b) エチレン、プロピレン及び $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンとのターポリマー、及び(c) エチレンと $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれた結晶性コポリマーであって、85%より多いプロピレン含有量と85より大きいアイソタクチック指数を有するコポリマーを約10%～約60%、好ましくは約20%～約50%、【0009】(i) (i) (a) エチレンとプロピレンとのコポリマー、(b) エチレン、プロピレン及び $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンとのターポリマー、及び(c) エチレンと $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンとのコポリマーから成る群から選ばれた無定形コポリマーであって、任意に、約0.5%～約10%のジエンを含み、70%未満のエチレンを含み、周囲温度でキシレンに可溶のコポリマーを約20%～約60%、好ましくは約30%～約50%、及び(i) (i) エチレンと、プロピレン又は $C_4 \sim C_{10}$ の α -オレフィンとのコポリマーであって、周囲温度でキシレンに不溶のコポリマーを約3%～約40%、好ましくは約10%～約20%含む熱可塑性オレフィン、であ

9

る事が出来、組成物は、150MPaより大きく1200MPa未満、好ましくは約200〜約1100MPa、最も好ましくは約200〜約1000MPaの曲げ弾性率を有する。

【0010】室温又は周囲温度とは、 $\sim 25^{\circ}\text{C}$ である。

(d) 及び (e) の調製で有用なC₁₀の α -オレフィンとしては、例えば、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチル-1-ペンテン及びオクテン-1が挙げられる。ジエンは、存在する場合は、一般に、ブタジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン又はエチリデンノルボルネンである。プロピレンポリマー材料 (d) の調製は、米国特許第5,212,246号明細書及び第5,409,992号明細書に詳細に記載されており、その開示は、参照によってここに導入される。プロピレンポリマー材料 (e) の調製は、米国特許第5,302,454号明細書及び第5,409,992号明細書に詳細に記載されており、その開示は、参照によってここに導入される。プロピレンホモポリマーが、好ましいプロピレンポリマー材料である。プロピレンポリマー材料の幹上にグラフトしたポリマー又はコポリマーを形成するモノマーは、(a) ビニル置換芳香族化合物、例えば、スチレン、アルファー及びパラメチルスチレン及びp-tert-ブチルスチレン、(b) 不飽和脂肪族カルボン酸及びそのエステル、例えば、アクリル酸、メタクリル酸；メチル、エチル、ヒドロキシエチル、2-エチルヘキシル及びブチルアクリレートエステルの様なアクリレートエステル；及びメチル、エチル、ブチル、ペンシル、フェニルエチル、フェノキシエチル、エポキシエチル及びヒドロキシプロピルメタクリレートエステルの様なメタクリレートエステル、(c) 脂肪族不飽和ジカルボン酸の無水物、例えば、無水マレイン酸、及び(d) それらの混合物、から成る群から選ばれる。好ましいモノマーとしては、スチレン、メチルメタクリレート-コ-メチルアクリレート、及びスチレン-コ- α -メチルスチレン-コ-無水マレイン酸が挙げられる。

【0011】モノマーは、プロピレンポリマー材料の100部当たり約5〜約240部、好ましくは約20部〜約100部の量で添加される。グラフト重合中、モノマーは、又、重合して、或る量の遊離、即ち未グラフトポリマー又はコポリマーを形成する。グラフトコポリマーの形態は、プロピレンポリマー材料が連続又はマトリックス相であり、ポリスチレン又はその他の重合モノマーが、グラフト及び未グラフトとしている分散相である。グラフトコポリマーは、様々な方法の内の任意の方法によって造る事が出来る。それらの方法の内の一つは、グラフトするモノマーの存在中で、或いはその後のそのモノマーでの処理によって、プロピレンポリマー材料上に活性グラフト部位を形成する事を含む。グラフト部位は、過酸化物又は、遊離基重合開始剤であるその他の化

(6)

特開平11-335514

10

学化合物での処理によって、或いは高エネルギーイオン化放射による照射によって生成する事が出来る。化学的又は照射処理の結果としてポリマー中に生成された遊離基は、ポリマー上に活性グラフト部位を形成し、それらの部位においてモノマーの重合を開始する。過酸化物開始グラフト方法によって製造されたグラフトコポリマーが好ましい。プロピレンポリマーと、有機過酸化物の様な遊離基重合開始剤及びビニルモノマーとの接触によるグラフトコポリマーの調製は、米国特許第5,140,074号明細書に詳細に記載されており、その記載は、参照によってここに導入される。オレフィンポリマーを照射して、次いでビニルモノマーで処理する事によるグラフトコポリマーの調製は、米国特許第5,411,994号明細書に詳細に記載されており、その記載は、参照によってここに導入される。本発明のグラフトコポリマーの熱老化は、組成物の全重量を基準にして、約0.5%〜約5.0%、好ましくは約1.2%〜約1.6%の亜鉛2-メルカプトベンゾイミダゾール、亜鉛2-メルカプトトリイミダゾール又は亜鉛2-メルカプトベンゾチアゾールと、組成物の全重量を基準にして、約0.05%〜約0.5%、好ましくは約0.15%〜約0.20%の立体障害フェノール化合物との組合せを使用する事によって改善される。

【0012】本発明で使用するのに適する立体障害フェノール化合物としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール；オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート；N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナメート)；ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナメート)及びテトラキス[メチレン(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナメート)]メタンが挙げられる。任意に、又この組成物は、組成物の全重量を基準として、約2%〜約30%、好ましくは約5%〜約15%の一種以上のゴム成分、及び組成物の全重量を基準として、約5%〜約90%、好ましくは約10%〜約70%の広い分子量分布のプロピレンポリマー材料を含む事が出来る。ゴム成分は、(i) オレフィンコポリマーゴム、(ii) モノアルケニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロックコポリマー、及び(iii) コア-シェルゴムから成る群の一種以上から選ばれる。これらのゴム成分のいずれも、酸又は無水物官能性を有する事もできれば、それらの官能基が無くても良い。好ましいゴム成分は、(i) 又は(ii) であり、単独又は組合せのいずれかである。

【0013】適当なオレフィンコポリマーゴムとしては、例えば、エチレン/プロピレンモノマーゴム (EPM)、エチレン/オクテン-1及びエチレン/ブテン-1ゴムの様な飽和オレフィンコポリマーゴム、及びエチレン/プロピレン/ジエンモノマーゴム (EPDM) の

(7)

特開平11-335514

11

様な不飽和オレフィンコポリマーゴムが挙げられる。好ましいオレフィンコポリマーゴムは、エチレン/プロピレン、エチレン/ブテン-1、及びエチレン/オクテン-1コポリマーである。モノアルケニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロックコポリマーは、A-B構造（又はジブロック）、A-B-A構造（又はトリブロック）、放射状（A-B） n タイプ（ここで、 $n=3\sim20$ ）%、又はこれらの構造タイプの組合せである事が出来、各Aブロックは、モノアルケニル芳香族炭化水素ポリマーブロックであり、各Bブロックは、不飽和ゴムブロックである。このタイプのコポリマーの様々なグレードのものが市販されている。このグレードは、構造、中央及び末端ブロックの分子量、及びモノアルケニル芳香族炭化水素対ゴムの比が異なる。又、ブロックコポリマーは、水素化する事も出来る。一般的なモノアルケニル芳香族炭化水素モノマーは、スチレン、環置換 $C_6\sim C_8$ 直鎖又は分岐アルキルスチレン及びビニルトルエンである。スチレンが好ましい。適当な共役ジエンとしては、例えば、ブタジエン及びイソプレンが挙げられる。好ましいブロックコポリマーは、水素化スチレン/エチレン-ブテン-1/スチレントリブロックコポリマーである。

【0014】ブロックコポリマーの重量平均分子量 M_w は、一般に、約45,000～約260,000g/molであり、約50,000～約125,000g/molの範囲の平均分子量が、それらが最良のバランスの衝撃強度及び剛性を有する組成物を作る事から好ましい。又、不飽和及び飽和ゴムブロックを有するブロックコポリマーも使用できるが、飽和ゴムブロックを有するコポリマーが、又、それらを含む組成物の衝撃/剛性バランスから好ましい。ブロックコポリマー中のモノアルケニル芳香族炭化水素対共役ジエンゴムの重量比は、約5/95～約50/50、好ましくは約10/90～約40/60の範囲である。コア-シェルゴム成分は、相溶化シェルによって固りを取り囲まれている架橋ゴム相の小粒子。通常はガラス質ポリマー又はコポリマーを含む。コアは、一般に、ブタジエン又はイソプレンの様なジエンゴムか、ポリアクリレートである。シェルは、一般に、スチレン、メチルメタクリレート及びアクリロニトリルから選ばれる二種以上のモノマーのポリマーである。特に、好ましいコア-シェルゴムは、ポリアクリレートコアを有する。適当な衝撃変性剤としては、例えば、Enrage 8150 エチレン/オクテン-1コポリマー（DuPont-Dow Elastomersから市販されている）；EP M306Pエチレン/プロピレンコポリマー（Polysar *

12

* Rubber Division of Miles, Inc.から市販されている）；及びKraton RP5912スチレン/エチレン-プロピレン/スチレントリブロックコポリマー及び無水マ

レイン酸で変性されたKraton FCI901Xスチレン/エチレン-ブテン-1/スチレントリブロックコポリマーゴム（Shell Chemical Co.から市販されている）が挙げられる。その他の任意の成分は、約5～約60、好ましくは約5～約40の M_w/M_n 、約0.5～約50、好ましくは約1～約30g/10分のメルトインデックス、及び25℃で、94%以上、好ましくは96%以上、最も好ましくは98%以上のキシレン不溶性を有する広い分子重量分布のプロピレンポリマー材料（BMW D PP）である。広い分子重量分布を有するプロピレンポリマー材料は、プロピレンのホモポリマー、又はエチレン/プロピレンゴム衝撃変性されたプロピレンのホモポリマーである事が出来、プロピレンホモポリマーは、広い分子重量分布を有する。

【0015】BMW D PPは、少なくとも二段階で、活性形態のハロゲン化マグネシウム上に担持されたチグラー-ナッタ触媒の存在下で、順次重合によって調製する事が出来る。重合方法は、別々に、連続的工程で生成し、各工程において、重合は、先行の工程からのポリマー及び触媒の存在下で起る。重合方法は、公知の方法により、液相で、不活性溶媒の存在下又は不存在下で、或いは、気相で、又は液-気相で、好ましくは気相で、バッチでも、或るは連続形式でも行う事が出来る。BMW D PPの調製は、米国特許第5,286,791号明細書において詳細に記載されており、ここに、参照によって導入される。又、本発明の組成物は、 $CaCO_3$ 又はタルクの様な無機充填剤を含む事が出来る。この充填剤は、約20%～約35%、好ましくは約30%～約35%の量で存在する。又、ガラス繊維も、強化剤として添加する事が出来る。存在する場合は、それらは、組成物の全重量当たり、約20%～約50%、好ましくは約30%～約40%の量で使用される。無水マレイン酸変性ポリプロピレンの様な相溶化剤は、一般に、ガラス繊維と一緒に使用される。種々の量の無水マレイン酸で変性されたポリプロピレンは、市販されていて、例えば、Eastman Chemical Co.及びAristech Chemicalsから入手できる。相溶化剤は、組成物の全重量当たり、約1%～約3%の量で使用される。

【0016】その他の添加剤、例えば、顔料、スリップ剤、ワックス、オイル、粘着防止剤及び耐酸化剤も又、組成物中に存在する事が出来る。成型試験片を評価する為に使用された試験方法は次の通りである。

引張り強度	ASTM D-638-89
降伏点伸び	ASTM D-638-89
破断点伸び	ASTM D-638-89
ショアーD硬度	ASTM D-2240
メルトインデックス (230℃, 3.8kg)	

(8)

特開平11-335514

13

14

ASTM D-1238

多分散指数 (P. I.) は、G.R. Zeichner and P.D. Patel, "A Comprehensive Evaluation of Polypropylene Metal Rheology", Proc. 2nd World Cong. on Chem. Eng., Vol. 6, p. 333, Montreal, 1981において記載されている線な度分布定数から得られる交差係数の逆数として定義される。アイソタクチック指数は、キシレン不溶解分として定義される。室温においてキシレンに溶解するオレフィンポリマーの重量割合は、2.5gのポリマーを、20分間攪拌しながら135℃で加熱される、攪拌機付き容器中の250mlのキシレンに溶解する率によって決定される。溶液を攪拌しながら25℃に冷却し、次いで、攪拌無しで30分間静置して固形分を沈降させる。この固形分をろ紙で濾過し、残った溶液を窒素流と一緒に加熱して蒸発させ、固形分残さを80℃で真空乾燥して一定重量とする。室温でキシレンに不溶のポリマーの重量割合が、ポリマーのアイソタクチック指数である。定義により、ポリマーのアイソタクチック指数を構成する、この方法で得られた値は、稀薄n-ヘプタンでの抽出を介して決定されるアイソタクチック指数に実質的に相当する。

【0017】固有粘度は、135℃で、テトラヒドロナフタレン中で測定される。エチレンコポリマーの結晶化度は、コポリマーの融解熱から測定され、融解熱は、20℃/分で加熱された5~10mgのコポリマーサンプルについて、示差定熱計で以て、U. Gaur and B. Wunderlich, J. Phys. Chem. Ref. Data, 10(1), 119(1981)に記載されている様に、400°Kでの100%結晶ポリエチレンの融解熱を293J/gと仮定して決定される。結晶化度の割合は、コポリマーの融解熱を、100%結晶ポリエチレンの融解熱で除し、100を乗じて計算される。分子重量測定は、ゲル浸透クロマトグラフィーで行った。全ての熱老化試験は、160℃で行った。これは、ポリオレフィンにとっては極めて厳しいものであり、この温度は、通常使用される温度よりも高い点に注意されなければならない。表において、その整合性を失い、テストできなかったサンプルは、「破壊」と表示した。一般的に、引張り強度で50%未満の損失及び/又は最少重量損失を示したサンプルは、亜鉛2-メルカプトベンゾチアゾール又は2-メルカプトベンゾイミダゾール及びヒンダードフェノール化合物の組合せを含まない対照物との比較で、改善された熱老化を示した。本明細書において、全ての部及びパーセントは、特段の指示が無い場合は、重量である。

【0018】

10

20

30

40

【実施例】【実施例1】この実施例は、メルカプト化合物の亜鉛塩とヒンダードフェノールとの組合せを、プロピレンホモポリマーの幹上にスチレンがグラフト重合したグラフトコポリマー (PP-g-S) 中に導入した時の熱老化に関する効果を証明するものである。幹ポリマーとして使用されるプロピレンホモポリマーは、20g/10分の平均メルトインデックス(MFR)及び0.340~0.345g/cm³の密度 (poured bulk density) を有し、モンタル社 (米国) から市販されている。モノマーを、ポリプロピレン幹上に、120℃のグラフト温度で、前述の過酸化剤-開始グラフト重合法を用いてグラフトした。ポリプロピレン100部当たり45重量部のスチレンを添加した。ミネラルスピリット中のLupersol RS50% (1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート, Elf Atochem社から市販されている) を、過酸化剤開始剤として使用した。モノマーを0.9pph/分で供給し、105のモノマー対開始剤モル比を使用した。モノマー及び過酸化剤添加の完了後、温度を、窒素バージの下で、60分間で140℃に上昇させた。

【0019】表1において、Irganox B-225フェノール系耐酸化剤は、Irganox 1010アトラス [メチレン (3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシンナメート)] メタン安定剤の1部と、Irganox 168トリ (2,4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト安定剤の1部とのブレンドであり、CIBA Specialty Chemicals Corp. から市販されている。幾つかのサンプルは、更にIrganox 1010耐酸化剤を0.2pph含んでいた。Zetax 2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩及びZMI 2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩は、R.T. Vanderbilt Co. Inc. から市販されている。サンプルは、手で反転させながら予備混合し、次いで、バンバリー混合ブレードを持つ250gの混合ヘッドを使用するHaake Rheocord 密閉式混合機に入れた。混合室を180℃の温度とし、ローター速度を100rpmとした。通常は2分以内に起る流動化が生じられるまで混合を続け、更に、約2分間以上続けた。混合機の内容物を四つの部分に分け、PHI圧縮成型プレスで、215℃でプレスして、各部分から、10cm x 10cm (4" x 4") の圧縮成型ブランクを調製した。試験用の試料は、Carver プレスを使用してダイカットした。各サンプルの性質評価の結果は、表1に示される。

【0020】

【表1】表1

(9)

特開平 11-335514

15

16

サンプル	対照 1	対照 2	1	2	3
PP-g-S(pbw)	100	100	100	100	100
Irganox1010(pph)	.	0.2	0.2	.	0.2
Zetax(pph)	.	.	2	.	.
ZAF1(pph)	.	.	.	2	2
IrganoxB226(pph)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
本来の物性					
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	253 (3323)	237 (3376)	227 (3232)	221 (3148)	213 (3042)
伸び (降伏点) (%)	4	5	4	4	4
ショアーD硬度	70	68	70	70	70
160℃での老化 (3日)					
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	242 (3404)	243 (3458)	235 (3398)	238 (3392)	232 (3319)
伸び (降伏点) (%)	3	3	3	3	3
ショアーD硬度	72	73	73	71	73
(13日)					

(10)

特開平11-335514

17

18

引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	試験	248 (3533)	246 (3507)	242 (3448)	223 (3184)
伸び (降伏点) (%)		8	2	8	2
ショアーD硬度		71	72	71	72
重量損失 (%)	30	8	0	0	0
(21日)					
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	試験	破断	248 (3533)	227 (3234)	243 (3470)
伸び (降伏点) (%)			2	2	2
ショアーD硬度			72	72	72
重量損失 (%)	37	0	0	8	5

【0021】データは、フェノール系耐酸化剤とメルカプト化合物の亜鉛塩との組合せを含むポリプロピレン-
g-スチレン組成物が、亜鉛を含まないサンプルと比較して、改善された熱老化を示す率を示している。21日
後では、引張り強度は、いずれの対照も測定不可能であり、重量損失は、対照1では37%であり、対照2では
測定不可能であった。

【0022】〔実施例2〕この実施例は、ヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩との組合
せを、ポリプロピレンホモポリマーの幹上にスチレンがグラフト重合したグラフトコポリマーを含むガラス繊維強化
組成物中に導入した時の熱老化に関する効果を証明するものである。幹ポリマーとして使用されるポリプロピレンホ
モポリマーは、実施例1のものと同じである。グラフトコポリマーは、ポリプロピレンの100部当たり、スチ
レンを85部添加し、モノマー供給速度を、1pph/分とした以外は、実施例1と同様にして調製した。使用
した安定剤パッケージは、組成物の全重量当たり、0.07重量%のステアリン酸カルシウム、0.175重量
%のIrganox1010フェノール系耐酸化剤、又は、Irganox B-225フェノール系耐酸化剤、及び1.39重量%のZet

ax2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩又はMPT2
-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩である。PPG
3232ガラス繊維であって、3mm~4mm(0.12
5~0.1875")のチョップストランドサイズを
持ち、アミノシランサイジング剤でサイズされている直
径10~14μmの繊維を、30重量%の量で添加し
た。このガラス繊維は、PPG Industries Inc.から市販
されている。1.4%の無水マレイン酸含有量を有する
無水マレイン酸-グラフトポリプロピレンを、相溶化剤
として、1.39重量%の量で添加した。サンプルを、
40mm2SK押出し機で、バレル温度230℃で、ス
クリュー速度425rpmで、吐出速度94kg(21
0lb)/時間でコンパウンドにした。全ての物性測定
用として、25.4mm×3mm(1x1/8")の試
験棒を使用した。試験棒は、5オンスのパッテンフェル
ト射出成型機で、バレル温度246℃(475°F)
で、金型温度51℃(125°F)で作った。性質評価
の結果は、表2に示される。

【0023】

【表2】表2

(11)

特開平11-335514

19

20

サンプル	対照 1	対照 2	1	2	3
PP-g-S(%)	68.95	68.75	68.975	68.975	68.975
相溶化剤(%)	1.4	1.29	1.39	1.29	1.39
ガラス繊維(%)	30	30	30	30	30
Irganox B-225(%)	0.175	-	-	-	0.175
Irganox1010(%)	-	0.175	0.175	0.175	-
ZnOx(%)	-	-	1.39	-	-
ZMTI(%)	-	-	-	1.39	1.39
スチレン酸カルシウム(%)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
物性					
0時間(対照)					
引張り強度 (kg/cm ²)	1003	953	982	1069	1001
(psi)	(14280)	(13560)	(13200)	(15210)	(14240)
伸び(破断点)(%)	9.22	6.3	8.683	8.837	8.243
重量(g)	0.89		0.87	0.87	0.87
160℃での劣化 (6日)					
引張り強度 (kg/cm ²)	308	776	844	765	819
(psi)	(3953)	(11050)	(12010)	(10890)	(11580)
残留強度(%)	20.81	61.48	90.57	71.59	81.88
伸び(破断点)(%)	1.7	2.94	6.488	6.108	6.518

(12)

特開平11-335514

21

22

残留伸び(%)	-	46.7	74.66	69.11	85.82
重量損失(%)	2.5		0	0	0
(10日)	破壊				
引張り強度 (kg/cm ²)		298	655	766	611
(psi)		(4250)	(7902)	(10900)	(8691)
残留強度(%)		31.3	69.59	71.88	61.03
伸び (破断点) (%)		1.05	4.439	6.491	4.814
残留伸び(%)		16.8	51.12	79.45	58.4
重量損失(%)		.	0	0	0
(20日)	破壊				
引張り強度 (kg/cm ²)			446	682	467
(psi)			(6364)	(9429)	(6655)
残留強度(%)			47.8	61.9	46.73
伸び (破断点) (%)			1.258	1.789	1.275
残留伸び(%)			13.91	20.24	15.43
重量損失(%)			0.68	1.03	1.49
(30日)					
引張り強度 (kg/cm ²)			331	569	252
(psi)			(4712)	(7252)	(3696)
残留強度(%)			35.53	47.68	25.25
伸び (破断点) (%)			.	1.018	0.8975
残留伸び(%)			.	11.51	10.88

重量損失(%)			1.65	1.65	2.44
---------	--	--	------	------	------

【0024】データは、ヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを含むガラス強化ポリプロピレン-*g*-スチレン組成物が、亜鉛塩を含まない組成物と比較して、改善された熱老化性を示す事を示している。

【0025】〔実施例3〕この実施例は、ヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩ととの組合せを、プロピレンホモポリマーの幹上にスチレンがグラフト重合したグラフトコポリマーを含む、衝撃変性ガラス繊維強化組成物中に導入する事による熱老化に関する効果を証明するものである。幹ポリマーとして使用されるプロピレンホモポリマーは、実施例1と同じものであった。グラフトポリマーは、実施例1と同様に調製した。グラフトコポリマーは、次いで、7〜12の多分散

指数(PI)と12.0g/10分のメルトインデックス(MFR)を有する広い分子重分布のポリプロピレン(BMWD PPI)(モンテル社(米国)から市販されている)とブレンドした。各サンプルに添加されたBMWD PPの量は、表3に示される。使用した安定剤パッケージは、組成物の全重量当たり、0.07重量%のステアリン酸カルシウム、0.175重量%のIrganox 1010酸化剤、及び1.4重量%のZetax2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩又は2MI2-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩である。表3において、ガラス繊維及び相溶化剤は、実施例2のものと同じである。Kraton RP6912(スチレン29%とエチレン-プロピレン71%を含有するスチレン/エチレン-プロピレン/スチレントリブロックコポリマー)、及びKraton FG190

(13)

特開平11-335514

23

24

1Xグラフトされた無水マレイン酸1%を含有するスチレン/エチレン-ブテン-1/スチレントリブロックポリマーは、Shell Chemical Co.から市販されている。EPM306P(57%のエチレン含有量を有するランダムエチレン/プロピレンコポリマー)は、Polysar Rubber Division of Miles, Inc.から市販されている。サンプルをコンパウンドにし、40mmZSK押出し機で、*

*バレル温度240℃で、スクリー速度450rpmで、吐出速度90kg(200lb)/時間で押出した。このコンパウンドサンプルを、実施例2と同様の試験器に成型した。性質評価の結果は、表3に示される。

【0026】

【表3】表3

サンプル	対照	1	2
BMWD PPI(%)	22.04	21.337	21.337
PP-g-S(%)	22.04	21.338	21.338
増粘剤(%)	1.8	1.8	1.8
ガラス繊維(%)	30	35	30
Kraton RP8912(%)	6.46	6.46	6.46
Kraton FQ1901X(%)	6.46	6.46	6.46
Polysar EPM306P(%)	6.46	6.46	6.46
Inganox 1010(%)	0.175	0.175	0.175
Zetex(%)	-	1.4	-
ZMTI(%)			1.4
スチレン/エチレン(%)	0.07	0.07	0.07
物性			
0時間(対照)			
引張り強度 (kgf/cm ²) (psi)	824 (11730)	693 (9850)	788 (10510)
伸び(破断点)(%)	6.09	12.85	12.57
重量(g)		0.85	0.85
160℃での老化 (5日)			
引張り強度 (kgf/cm ²) (psi)	309 (4400)	623 (9728)	726 (10480)

(14)

特開平11-335514

25

26

残留強度(%)	87.5	98.76	99.7
伸び (破断点) (%)	1.3	8.463	12.7
残留伸び(%)	21.3	73.64	100.9
重量損失(%)	-	0	0
(10日)			
引張り強度 (kg/cm ²)	337	547	802
(psi)	(4799)	(7784)	(11420)
残留強度(%)	40.9	79.02	108.9
伸び (破断点) (%)	1.15	3.882	13.33
残留伸び(%)	18.9	63.78	98.2
重量損失(%)	-	0	0
(20日)			
引張り強度 (kg/cm ²)		444	589
(psi)		(6324)	(8529)
残留強度(%)		64.2	81.15
伸び (破断点) (%)		1.244	5.226
残留伸び(%)		9.68	38.51
重量損失(%)		27.65	1.2
(30日)			
引張り強度 (kg/cm ²)			498
(psi)			(6063)
残留強度(%)			67.89
伸び (破断点) (%)			1.457
重量損失(%)			9.63

【0027】データは、ヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを含む衝撃変性ガラス繊維強化ポリプロピレン-*g*-スチレン組成物が、亜鉛塩を含まない組成物と比較して、改善された熱老化性を示す事を示している。

【0028】〔実施例4〕この実施例は、フェノール系耐酸化剤とメルカプト化合物の亜鉛塩との組合せを、30%の炭酸カルシウム充填剤とプロピレンホモポリマーの幹上にスチレンがグラフト重合したグラフトコポリマーを含む衝撃変性組成物中に導入した時の熱老化に関する効果を証明するものである。幹ポリマーとして使用されるプロピレンホモポリマーは、9g/10分の平均

5g/cm³の密度を有し、モンテル社(米国)から市販されている。グラフトコポリマーは、ポリプロピレンの100部当たり、スチレンを85部添加し、モノマー供給速度を、1pph/分とした以外は、実施例1と同様にして調製した。グラフトコポリマーは、次いで、実施例3のBMW D PP1; 1.0g/10分のメルトインデックス(MFR)と5.0~8.0の多分散指数(PI)とを有するBMW D PP2、又は86%のBMW Dプロピレンホモポリマーマトリックスと14%のエチレン/プロピレンコポリマー(エチレン含有量50%) (全てモンテル社(米国)から市販されている)とブレンドした。ECC Internationalから市販されている30%Supercoat CaCO₃は全てのサンプルに添

(15)

特開平11-335514

27

28

加された。表4において、Kraton G1652は、スチレン29%と、エチレン/ブテン-1ゴム中間ブロック71%を含むスチレン/エチレン-ブテン-1/スチレントリブロックコポリマーゴムで、Shell Chemical Co.から市販されている。EPM306Pゴムは、実施例3に記載のものと同じである。使用した安定剤パッケージは、組成物の全重量当たり、0.07重量%のステアリン酸カルシウム、1.39重量%のZetax2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩又はZMT12-メルカプトベンゾイ*

*ミダゾールの亜鉛塩及び0.175重量%のIrganox1010フェノール系耐酸化剤である。サンプルをコンパウンドにし、34mm Leistritz押出し機で、バレル温度200℃で、スクリュウ速度375rpmで、吐出速度18kg(40lb)/時間で押出した。このコンパウンドサンプルを、実施例2と同様の試験機に成型した。性質評価の結果は、表4に示される。

【0029】

【表4】表4

サンプル	対照1	対照2	1	2	3
BMWD PP1(%)	52.0	-	50.845	50.845	-
PP-g-S(%)	7.25	27.65	7.02	7.02	26.955
BMWD PP2(%)	-	12.0	-	-	12
BMWD PP3(%)	-	19.1	-	-	19.1
CaCO ₃ (%)	30	30	30	20	30
Kraton G1652(%)	5.25	5.5	5.25	5.25	5.5
Polymer EPM306P(%)	5.25	5.5	5.25	5.25	5.5
Irganox 1010(%)	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175
Zetax(%)	-	-	1.39	-	1.39
ZMT1(%)	-	-	-	1.39	-
ステアリン酸カルシウム(%)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
物性					
0時間 (対照)					
引張り強度 (kg/cm ²) (psi)	290 (3993)	358 (3675)	234 (2330)	267 (3798)	243 (3409)
伸び (破断点) (%)	32.3	19.1	155	110.9	272.6
重量(g)	2.894	3.894	0.8	0.82	0.82
160℃での老化 (5日)					
引張り強度 (kg/cm ²) (psi)	265 (3778)	355 (2534)	252 (2591)	223 (4024)	241 (3428)

(16)

特開平11-335514

29

30

残留強度(%)	94.8	86.2	107.8	105.9	95.8
伸び (破断点) (%)	22.8	15.2	28.38	145	14.97
残留伸び(%)	89.8	79.6	14.08	95.28	5.27
重量損失(%)	0.8	(0.9)	0	0	-1.22
(10日)					
引張り強度 (kg/cm ²)	272	267	268	283	254
(psi)	(3876)	(3800)	(3870)	(3750)	(3622)
残留強度(%)	97.2	98.6	110.2	101.3	104.4
伸び (破断点) (%)	16.2	10.8	28.18	78.1	18.17
残留伸び(%)	60.3	63.9	16.9	19	4.7
重量損失(%)	10.5	16.9	0	-2.4	-1.2
(20日)					
引張り強度 (kg/cm ²)	275	230	225	268	239
(psi)	(3921)	(3274)	(3201)	(3786)	(3402)
残留強度(%)	98.4	89.1	86.1	99.7	98.1
伸び (破断点) (%)	9.9	1.87	2.567	82.4	4.779
残留伸び(%)	30.8	9.8	1.5	20.1	1.7
重量損失(%)	29.5	32.8	0	-2.4	-1.2
(30日)					
引張り強度 (kg/cm ²)	破壊	破壊	75	278	102
(psi)			(1075)	(3982)	(1454)
残留強度(%)			32.31	104.3	41.9
伸び (破断点) (%)			0.6961	4.418	0.8279
重量損失(%)			0.375	1.1	1.34

【表5】表4 (続き)

(17)

特開平11-335514

31

サンプル	4
BMWDFP1(%)	-
PP-g-S(%)	26.268
BMWDFP2(%)	12
BMWDFP3(%)	19.1
CaCO ₃ (%)	30
Kraton G1652(%)	5.6
Polymer EPM308P(%)	5.5
Irganox 1010(%)	0.175
Zetax(%)	-
ZMI(%)	1.39
スチレン重合率(%)	0.07
物性	
0時間(対照)	
引張り強度 (kg/cm ²)	263
(psi)	(3604)
伸び(破断点)(%)	274.8
重量(g)	0.5
160℃での老化 (5日)	
引張り強度 (kg/cm ²)	260
(psi)	(3705)
残留強度(%)	102.8

32

伸び(破断点)(%)	118.5
残留伸び(%)	41.87
重量損失(%)	-1.25
(10日)	
引張り強度 (kg/cm ²)	258
(psi)	(3654)
残留強度(%)	101.4
伸び(破断点)(%)	94.9
残留伸び(%)	34.8
重量損失(%)	-1.25
(20日)	
引張り強度 (kg/cm ²)	250
(psi)	(3570)
残留強度(%)	99.1
伸び(破断点)(%)	44.9
残留伸び(%)	16.4
重量損失(%)	-1.25
(30日)	
引張り強度 (kg/cm ²)	189
(psi)	(1981)
残留強度(%)	54.97
伸び(破断点)(%)	0.9449
残留伸び(%)	0.84

10

20

30

【0030】データは、無機充填剤と、ヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを含む衝撃変性ポリプロピレン-エースチレン組成物が、亜鉛塩を含まない組成物と比較して、改善された熱老化性を示す旨を示している。

【0031】(実施例5) この実施例は、ヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを、35%のタルク充填剤とポリプロピレンホモポリマーの幹上にスチレンがグラフト重合したグラフトコポリマーとを含む衝撃変性組成物中に導入した時の熱老化に関する効果を証明するものである。幹ポリマーとして使用されるポリプロピレンホモポリマーは、実施例4と同様のものである。グラフトコポリマーは、ポリプロピレンの100部当たり、スチレンを85部添加し、モノマー供給速度を、1pph/分とした以外は、実施例1と同様にし

(18)

特開平11-335514

33

34

て調製した。グラフトコポリマーは、次いで、実施例4に記載のBMW D PP2とブレンドした。 $>2\mu\text{m}$ の粒度分布を有する35%Jetfi1625Cタルク (Luzena c Americaから市販されている) を、両サンプルに添加した。40%のブロビレンホモポリマーマトリックスと60%のエチレン/ブロビレンコポリマー (エチレン含有量60%) から成る異相ポリオレフィン (Het. polyolefin 1) も添加した。ポリマー成分を安定させなくする。組成物の無機部分での重合化から安定剤を保護する為に、Epon 1002FビスフェノールA/エピクロロヒドリン樹脂 (Shell Oil Co.から市販されている) を添加した。使用した安定剤パッケージは、組成物の全重量当たり、0.065重量%のステアリン酸カルシウム、0.1625重量%のIrganoxB-225フェノール系耐酸化剤及び1.4重量%のZMT12-メルカプトベンゾイミダゾールの亜鉛塩である。サンプルをコンパウンドにし、実施例4に記載の通りに押出した。このコンパウンドサンプルを、実施例2と同様の試験棒に成型した。性質評価の結果は、表5に示される。

【0032】

【表6】表5

10

20

30

サンプル	対照	1
タルク (%)	34.3726	34.3626
BMW D PP2 (%)	14.18	12.78
PP-g-S (%)	20.77	20.27
Het. polyolefin 1 (%)	29.95	29.46
Irganox B-225 (%)	0.1625	0.1625
ステアリン酸カルシウム (%)	0.065	0.065
Epon 1002F (%)	0.5	0.5
ZMT1 (%)	.	1.4
物性		
0時間 (対照)		
引張り強度 (kg/cm ²)	296	290
(psi)	(4214)	(4185)
伸び (破断点) (%)	8.78	15.71
重量(g)	2.43	2.45
150℃での老化 (5日)		
引張り強度 (kg/cm ²)	252	281
(psi)	(4015)	(4120)
残留強度 (%)	95.3	100.15
伸び (破断点) (%)	6.4	10.27
残留伸 (%)	72.9	66.27

35

重量損失(%)	0.1	0.408
(10日)		
引張り強度 (kg/cm ²)	264	291
(psi)	(4044)	(4151)
残留強度(%)	96.0	100.44
伸び (破断点) (%)	4.13	10
残留伸び(%)	47.0	68.65
重量損失(%)	6.7	0.408
(20日)		
引張り強度 (kg/cm ²)	223	270
(psi)	(3182)	(3841)
残留強度(%)	75.5	92.93
伸び (破断点) (%)	1.33	4.214
残留伸び(%)	16.1	28.82
重量損失(%)	17.4	0.408
(30日)	破壊	
引張り強度 (kg/cm ²)		164
(psi)		(2341)
残留強度(%)		56.64
伸び (破断点) (%)		1.15
残留伸び(%)		7.32
重量損失(%)		6.12

【0033】データは、ヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを含む、タルク充填高弾変性ポリプロピレン-*g*-スチレン組成物が、亜鉛塩を含まない組成物と比較して、改善された熱老化性を示す事を示している。

【0034】〔実施例6〕この実施例は、ヒンダードフ

(19)

特開平11-335514

36

エノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを、プロピレンホモポリマーの幹上にメチルメタクリレート-コ-メチルアクリレートがグラフト重合したグラフトコポリマーを含む高弾変性組成物中に導入した時の熱老化に関する効果を証明するものである。幹ポリマーとして使用されたプロピレンホモポリマーは、実施例4と同様のものである。モノマーは、前述の過酸化物開始グラフト重合法を使用して、グラフト温度115℃で、ポリプロピレンの幹上にグラフトされた。メチルメタクリレート（ポリプロピレン100部当たり91.4部）及び3.6pphのメチルアクリレートを添加した。ミネラルスピリット中のLupersol FMS50%1-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（Elf Atochemから市販されている）を、過酸化物開始剤として使用した。モノマーは、0.9pph/分で供給した。反応条件は、モノマー及び過酸化物の添加が完了後、115℃で30分間維持した。次いで、温度を、窒素バージの下で、2時間で140℃に上げた。グラフトコポリマーは、実施例4に記載のBMD-PP2とブレンドした。表6で

20 使用された高弾変性剤は、Engage8150エチレン/オクテン-1コポリマー（コモノマー含有量が25%）で、DuPont-Dow Elastomersから市販されている。使用された安定剤パッケージは、組成物の全重量当たり、0.1重量%のステアリン酸カルシウム、0.25重量%のIrganox B-215耐酸化剤及び1.96重量%のZetax亜鉛2-メルカプトベンゾチアゾール又はZMTI亜鉛2-メルカプトベンゾイミダゾールである。Irganox B-215フェノール系耐酸化剤は、Irganox 1010耐酸化剤1部と、Irganox 168安定剤2部との混合物であり、CIBASpecialty Chemicals Corp.から市販されている。サンプルをコンパウンドにし、3.4mm Leistritz押出し機で、バレル温度230℃で、スクリー速度350rpmで、吐出速度22kg（50lb）/時間で押出した。このコンパウンドサンプルを、実施例2と同様の試験棒に成型した。性質評価の結果は、表6に示される。

【0035】

【表7】表6

(20)

特開平11-335514

37

38

サンプル	対照	1	2
PP-g-MMA PP(%)	40.1	40.1	40.1
BMWD PP2(%)	44.55	42.59	42.59
Engage 8150(%)	15	15	15
Irganox B-215(%)	0.25	0.25	0.25
サリチン酸カルシウム(%)	0.1	0.1	0.1
Zetax(%)	-	1.95	-
ZMTI(%)	-	-	1.95
○時間 (対照)			
引張り強度 (降伏点)			
(kgf/cm ²)	398	393	320
(psi)	(4820)	(4740)	(4693)
伸び (降伏点) (%)	4.19	3.4	4.19
試験棒重量(g)	1.921	1.95	1.94
150℃での老化 (5日)			
引張り強度 (降伏点)			
(kgf/cm ²)	340	322	318
(psi)	(4849)	(4582)	(4483)
伸び (降伏点) (%)	22.9	5.1	2.84
試験棒重量(g)	1.9	1.896	1.913
重量損失(%)	1.1	0.7	1.4

(21)

特開平11-335514

39

40

(10日)			
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	5 (77.57)	304 (4328)	311 (4424)
伸び (降伏点) (%)	0.807	2.76	2.92
試験片重量(g)	1.55	1.925	1.915
重量損失(%)	14.1	1.3	1.3
(17日)	破壊		
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)		216 (3078)	211 (3009)
伸び (降伏点) (%)		1.55	2.08
試験片重量(g)		1.9	1.89
重量損失(%)		2.6	2.3
(24日)		破壊	
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)			16 (240.5)
伸び (降伏点) (%)			0.898
試験片重量(g)			1.766
重量損失(%)			0

(30日)			破壊
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)			
伸び (降伏点) (%)			
試験片重量(g)			
重量損失(%)			

【0036】データは、ヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを含む衝撃変性ポリプロピレン- α -メチルメタクリレート組成物が、亜鉛塩を含まない組成物と比較して、改善された熱老化性を示す事を示している。

【0037】〔実施例7〕この実施例は、ヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを、ポリプロピレンホモポリマーの幹上に、スチレン、 α -メチルスチレン及び無水マレイン酸がグラフト重合したグラフトコポリマー (PP-g-S/MA) を含む衝撃変性組成

物中に導入した時の熱老化に関する効果を証明するものである。幹ポリマーとして使用されたポリプロピレンホモポリマーは、実施例4と同様のものである。モノマーは、前述の過酸化化物開始グラフト重合法を使用して、グラフト温度90℃で、ポリプロピレンの幹上にグラフトした。 α -メチルスチレン (全モノマー重量の4.4%)、スチレン (19.6%) 及び無水マレイン酸 (36.4%) を、ポリプロピレンの100部当たり、9.5部のモノマーの全モノマー添加水準で添加した。ミネラルスピリット中のLupersol RM550%1-ブチルパーオキシ-2-エ

50

(22)

特開平11-335514

41

チルヘキサノエート (Elf Atochemから市販されている) を、過酸化剤開始剤として使用した。モノマーは、0.75 g/h/分で供給した。モノマー対開始剤のモル比は、100であった。反応条件は、モノマー及び過酸化剤の添加が完了後、90℃で30分間維持した。次いで、温度を、窒素バージン下で、3時間で140℃に上げた。グラフトコポリマーは、実施例4に記載のBMWD PP2と、衝撃変性剤として、Engage8150エチレン/オクテン-1コポリマーゴムとブレンドした。使用された安定剤パッケージは、組成物の全重量当たり、0.25 10重量%のIrganox B-215耐酸化剤、0.1重量%のステ *

42

* アリン酸カルシウム、及び1.96重量%のZetax亜鉛2-メルカプトベンゾチアゾール又はZMTI亜鉛2-メルカプトベンゾイミダゾールである。サンプルをコンパウンドにし、バレル温度240℃とした以外は、実施例6に記載の様に押出した。このコンパウンドサンプルを、表面水分を除去する為に成型前に、少なくとも4時間、80℃で乾燥した。サンプルを、実施例2と同様の試験機に成型した。性質評価の結果は、表7に示される。

【0038】

【表8】表7

サンプル	対照	1	2
PP-g-SMA (%)	40.1	40.1	40.1
BMWD PP2 (%)	44.55	42.59	42.59
Engage 8150 (%)	15	15	15
Irganox B-215 (%)	0.25	0.25	0.25
アリン酸カルシウム (%)	0.1	0.1	0.1
Zetax (%)	.	1.96	.
ZMTI (%)	.	.	1.96
0時間 (対照)			
引張り強度 (降伏点) (kgf/cm ²) (psi)	320 (4551)	312 (4450)	325 (4646)
伸び (降伏点) (%)	8.97	8.75	8.88
試験片重量(g)	1.932	1.939	1.987
160℃での安定 (5日)			
引張り強度 (降伏点) (kgf/cm ²) (psi)	309 (4399)	303 (4315)	301 (4292)
伸び (降伏点) (%)	16	5.48	5.98
試験片重量(g)	1.889	1.814	1.943
重量損失 (%)	+0.4	1.3	+0.3

(23)

特開平11-335514

43

44

(10日)			
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	155 (1894)	298 (4229)	301 (4296)
伸び (降伏点) (%)	1.2	3.56	5.93
試験体重量(g)	1.89	1.86	1.92
重量損失(%)	2.2	0.6	0.8
(17日)	破断		
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)		110 (1568)	268 (3789)
伸び (降伏点) (%)		0.825	2.16
試験体重量(g)		1.92	1.91
重量損失(%)		1	1.4
(24日)		破断	
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)			259 (3694)
伸び (降伏点) (%)			1.56
試験体重量(g)			1.915
重量損失(%)			1.2

(30日)			破断
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)			
伸び (降伏点) (%)			
試験体重量(g)			
重量損失(%)			

【0039】データは、ヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを含む衝撃変性ポリプロピレン- β - α -メチルスチレン/スチレン/無水マレイン酸組成物が、亜鉛塩を含まない組成物と比較して、改善された熱老化性を示す旨を示している。

【0040】〔実施例8〕この実施例は、ヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを、プロピレンホモポリマーの幹上にスチレンがグラフト重合したグラフトコポリマー（PP-g-S）を含む衝撃変性組成物中に導入した時の熱老化に関する効果を証明

するものである。この組成物は、充填剤としてタルク又はCaCO₃を含有する。幹ポリマーとして使用されたプロピレンホモポリマーは、実施例4と同様のものである。グラフトコポリマーは、ポリプロピレンの100部当たり、スチレンを85部添加し、モノマー供給速度を、1pph/分とした以外は、実施例1と同様にして調製した。グラフトコポリマーは、実施例4に記載のBMD-PP2と、実施例5に記載の異相ポリオレフィンとブレンドした。CaCO₃は実施例4に記載されているものである。タルクは、実施例5に記載されているものである。Epon

(24)

特開平11-335514

45

46

1002FビスフェノールA/エビクロロヒドリン樹脂は、安定剤パッケージと共に添加した。安定剤パッケージは、組成物の全重量当たり、0.13重量%のIrganox B-215フェノール系耐酸化剤及び1.3重量%のZMTI亜鉛2-メルカプトベンゾイミダゾールを含有している。サン*

* プルをコンパウンドにし、実施例6と同様にして押出した。このコンパウンドサンプルを、実施例2と同様の試験に成型した。性質評価の結果は、表8に示される。

【0041】

【表9】表8

サンプル	対照 1	対照 2	1	2
CaCO ₃ (%)	35	-	35	-
タルク (%)	-	24.75	-	24.75
PP-g-S (%)	20.9	20.9	20.9	20.9
BMWD PP2 (%)	22.47	22.47	22.47	22.47
Hel. polyurefin 1 (%)	20.5	20.5	20.5	20.5
Epon 1002F (%)	-	0.25	-	0.25
Irganox B-215 (%)	0.13	0.13	0.13	0.13
ZMTI (%)	-	-	1.3	1.3
0時間 (対照)				
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	225 (3245)	251 (4998)	236 (3855)	347 (4948)
伸び (降伏点) (%)	2.01	1.89	1.8	2.24
試験体重量(g)	2.396	2.395	2.432	2.429
160℃での老化 (5日)				
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	241 (3480)	249 (3552)	240 (3420)	342 (4878)
伸び (降伏点) (%)	1.83	1.27	1.53	1.55
試験体重量(g)	2.375	2.364	2.432	2.428
重量損失(%)	0.9	1.7	0	0.05

(25)

特開平 11-335514

47

48

(10日)				
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	46 (661.1)	275 (3915)	231 (3290)	308 (4321)
伸び (降伏点) (%)	0.62	0.938	1.65	1.59
試験棒重量(g)	2.14	2.24	2.42	2.43
重量損失(%)	10.7	6.5	0.6	0
(17日)	破壊	破壊	破壊	破壊
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)				
伸び (降伏点) (%)				
試験棒重量(g)				
重量損失(%)				

【0042】データは、無機充填剤とヒンダードフェノール化合物とメルカプト化合物の亜鉛塩の組合せを含む衝撃変性ポリプロピレン-スチレン組成物が、亜鉛塩を含まない組成物と比較して、改善された熱老化性を示す事を示している。ここに開示された本発明のその他の特徴、利点及び実施態様は、前述開示の内容を読む事*

*によって、当業者には容易に明らかなものとなるであろう。これに関して、本発明の特定の実施態様が相当詳細に記載されたが、これらの実施態様の変態及び変形は、記載され且つクレームされた本発明の精神と範囲を逸脱する事無く、有効なものとなる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁸
C08K 7/14

識別記号

FI
C08K 7/14

(72)発明者 ドミニク エイ バータ
アメリカ合衆国 デラウェア州 19713
ニューアーク イースト コブルフィール
ド コート 210

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335514

(43)Date of publication of application : 07.12.1999

(51)Int.Cl.

C08L 51/06
C08K 3/26
C08K 3/34
C08K 5/13
C08K 5/46
C08K 7/14

(21)Application number : 11-121892

(71)Applicant : MONTELL NORTH AMERICA
INC

(22)Date of filing : 28.04.1999

(72)Inventor : SCHNECKENBURGER DANIEL
E
BERTA DOMINIC A

(30)Priority

Priority number : 98 69622 Priority date : 29.04.1998 Priority country : US

(54) IMPROVEMENT OF HEAT AGING OF GRAFT POLYOLEFIN USING ZINC MERCAPTO COMPOUND

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve heat aging of a graft copolymer obtained by graft polymerization of a specific monomer onto a propylene polymer material by admixing therewith a sterically hindered phenol compound and a specific mercapto compound.

SOLUTION: There is employed a graft copolymer obtained by graft polymerization, onto a trunk of a propylene polymer material, of a polymerizable monomer selected from the group consisting of vinyl-substituted aromatic compounds, unsaturated fatty acids or esters thereof, unsaturated aliphatic dicarboxylic anhydrides and mixtures thereof. With this copolymer are admixed about 0.05 to about 0.5% of a sterically hindered phenol compound and about 0.5 to about 5.0% of zinc 2-mercaptobenzothiazole, zinc 2-mercaptotoluimidazole or zinc 2-mercaptobenzimidazole, the wt. being based on the total wt. of the composition. With the composition can be further incorporated a rubber component, a propylene polymer material having a broad mol.wt. distribution, an inorganic filler such as CaCO₃, talc or the like, a glass fiber or the like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a constituent. At the trunk of (1) propylene polymer ingredient (a) vinyl permutation aromatic compound, (b) Unsaturated fatty acid or its ester, the anhydride of (c) partial saturation aliphatic series dicarboxylic acid, and (d) -- the graft copolymer which carried out the graft polymerization of the polymerization monomer chosen from the group which consists of those mixture -- (2) About 0.05% - about 0.5% per total weight of a constituent of steric hindrance phenolic compound, and about 0.5% - about 5.0% per total weight of (3) constituents of zinc 2-mercaptobenzothiazole, a zinc 2-mercapto torr imidazole, or zinc 2-mercapto benzimidazole -- since -- the constituent characterized by changing.

[Claim 2] The crystalline homopolymer of the propylene with which a propylene polymer ingredient has a larger isotactic characteristic than 80, and the (b) propylene, When it is a crystalline copolymer with the olefin chosen from the group which consists of ethylene and the alpha olefin of C4-C10 and an olefin is ethylene When the maximum polymerization ethylene content is 10 % of the weight and an olefin is an alpha olefin of C4-C10 The crystalline copolymer which those maximum polymerization contents are 20 % of the weight, and has a larger isotactic characteristic than 85, and the (c) propylene, It is a crystalline terpolymer with two sorts of olefins chosen from the group which consists of ethylene and the alpha olefin of C4-C8. When the alpha olefin content of the maximum polymerizations C4-C8 is 20 % of the weight and one of the olefins is ethylene The crystalline terpolymer which the maximum polymerization ethylene content is 5 % of the weight, and has a larger isotactic characteristic than 85, (d) The propylene homopolymer which is an olefin polymer constituent and has the isotactic characteristic of 80% - about 99% of (i) abbreviation, Or the copolymer of the (a) propylene and ethylene, the (b) propylene, ethylene, and a CH₂=CHR alpha-olefin (here, R) By the copolymer chosen from the group which consists of the alpha-olefin defined by the (c) propylene and (i), and (b) and it was the straight chain or the branched alkyl group of C2-C8 The copolymer which about 85% - about 99% of propylene is contained, is larger than about 80%, and has an isotactic characteristic to about 98% About 10% - about 50 % of the weight, (ii) It is a linear copolymer intrinsically [the semicrystallinity which has about 20% - about 60% of degree of crystallinity by the differential scanning calorimeter]. (a) The ethylene which contains ethylene 50% or more, a propylene, and the alpha-olefin which defined by (b), (i), and (b) About 1% - about 10%, Contain both ethylene and an alpha-olefin about 80% to about 95% preferably about 50% to about 98%. The alpha-olefin which ethylene, a propylene and (i), and (b) defined, And contain the alpha-olefin which (c), (i), and (b) defined 50% to 98%. It is chosen out of the group which consists of the alpha-olefin defined as ethylene by (i) and (b). In a room temperature or ambient temperature to a xylene an insoluble copolymer About 3% - about 20 % of the weight, And (iii) it is the copolymer of (a) ethylene and a propylene. The copolymer of 20% - less than 40% of ethylene content, (b) ethylene, It is a copolymer with a propylene and the alpha-olefin which (i) and (b) defined. An alpha-olefin exists in about 1% - about 10% of amount, and the existing ethylene and the alpha-olefin They are the copolymer which is 20% - less than 40%, and a copolymer with the alpha-olefin defined as (c) ethylene by (i) and (b). It is chosen out of the group which consists of the copolymer which contains an alpha-olefin 20% to less than 40%, and contains diene about 0.5% to about 10% in arbitration. With ambient temperature by xylene soluble It has the intrinsic viscosity of about 1.5 - about 4.0 dl/g. The total quantity of the ethylene unit in an olefin polymer constituent or an alpha-

olefin unit or the total quantity of the unit of ethylene and an alpha-olefin When both exist in an olefin polymer constituent, the total quantity of (ii) and (iii) is based on all olefin polymer constituents, including the copolymer which is about 15% - about 35% about 40% to about 80% of the weight. It is about 65% - about 80%, and the weight ratio of (ii)/(iii) is less than 4.0. The ethylene in (ii)+(iii), the alpha-olefin of C4-C8, or the total content of those combination The olefin polymer constituent which is less than 50%, is prepared by at least two steps of polymerizations, and has the bending elastic modulus of less than 150 MPas, And the crystalline propylene homopolymer which is (e) thermoplasticity olefin and has a larger isotactic characteristic than 80, Or the copolymer of (a) ethylene and a propylene, (b) ethylene, It is the crystalline copolymer chosen from the group which consists of a propylene, a terpolymer with the alpha olefin of C4-C8, and the copolymer of (c) ethylene and the alpha olefin of C4-C8. The copolymer which has more propylenes [than 85%] content and a larger isotactic characteristic than 85 About 10% - about 60%, (ii) The copolymer of (a) ethylene and a propylene, (b) ethylene, It is the amorphism copolymer chosen from the group which consists of a propylene, a terpolymer with the alpha olefin of C4-C8, and the copolymer of (c) ethylene and the alpha olefin of C4-C8. Less than 70% of ethylene is included in arbitration including about 0.5% - about 10% of diene. To a xylene a meltable copolymer with an ambient temperature About 20% - about 60% and (iii) ethylene, It is a copolymer with a propylene or the alpha olefin of C4-C8. the thermoplastic olefin which contains an insoluble copolymer in a xylene about 3% to about 40% with ambient temperature -- since -- the constituent according to claim 1 which is chosen from the group which changes and has the bending elastic modulus of less than 1200 MPas more greatly than 150MPa.

[Claim 3] The constituent according to claim 1 whose monomer is styrene.

[Claim 4] The constituent according to claim 1 whose monomers are styrene, alpha methyl styrene, and a maleic anhydride.

[Claim 5] The constituent according to claim 1 whose monomers are methyl methacrylate and methyl acrylate.

[Claim 6] (a) The constituent according to claim 1 which contains further the rubber component chosen more than from a kind of the group which consists of olefin copolymer rubber, a (b) mono-alkenyl aromatic hydrocarbon-conjugated diene block copolymer, and (c) core-shell rubber about 2% to about 30% on the basis of the total weight of a constituent.

[Claim 7] The constituent according to claim 1 which contains further the large propylene polymer ingredient of molecular weight distribution which has about 5 - about 60 Mw/Mn and about 0.5 - about 50 melt index about 5% to about 90% on the basis of the total weight of a constituent.

[Claim 8] (a) The constituent according to claim 1 which contains further the inorganic bulking agent chosen from the group which consists of a calcium carbonate and (b) talc about 20% to about 35%.

[Claim 9] The constituent according to claim 1 which contains a glass fiber about 20% to about 50% further.

[Claim 10] It is the approach of improving heat aging of a graft copolymer. At the trunk of a propylene polymer ingredient (a) A vinyl permutation aromatic compound, (b) unsaturated fatty acid, or its ester, (c) -- the anhydride of partial saturation aliphatic series dicarboxylic acid, and (d) -- the graft copolymer which carried out the graft polymerization of the polymerization monomer chosen from the group which consists of those mixture per total weight of a constituent, and (1) -- about 0.05% - about 0.5% of steric hindrance phenolic compound -- (2) -- the approach characterized by mixing with combination with about 0.5% - about 5.0% of zinc 2-mercaptobenzothiazole, a zinc 2-mercapto torr imidazole, or 2-mercaptobenzimidazole. [and]

[Claim 11] The crystalline homopolymer of the propylene with which a propylene polymer ingredient has a larger isotactic characteristic than 80, and the (b) propylene, When it is a crystalline copolymer with the olefin chosen from the group which consists of ethylene and the alpha olefin of C4-C10 and an olefin is ethylene When the maximum polymerization ethylene content is 10 % of the weight and an olefin is an alpha olefin of C4-C10 The crystalline copolymer which those maximum polymerization contents are 20 % of the weight, and has a larger isotactic characteristic than 85, and the (c) propylene, It is a crystalline terpolymer with two sorts of olefins chosen from the group which consists of ethylene and the alpha olefin of C4-C8. When the alpha olefin content of the maximum polymerizations C4-C8 is 20 % of the weight and one of the olefins is ethylene The crystalline

terpolymer which the maximum polymerization ethylene content is 5 % of the weight, and has a larger isotactic characteristic than 85, (d) The propylene homopolymer which is an olefin polymer constituent and has the isotactic characteristic of 80% - about 99% of (i) abbreviation, Or the copolymer of the (a) propylene and ethylene, the (b) propylene, ethylene, and a CH₂=CHR alpha-olefin (here, R) By the copolymer chosen from the group which consists of the alpha-olefin defined by the (c) propylene and (i), and (b) and it was the straight chain or the branched alkyl group of C2-C8 The copolymer which about 85% - about 99% of propylene is contained, is larger than about 80%, and has an isotactic characteristic to about 98% About 10% - about 50 % of the weight, (ii) It is a linear copolymer intrinsically [the semicrystallinity which has about 20% - about 60% of degree of crystallinity by the differential scanning calorimeter]. (a) The ethylene which contains ethylene 50% or more, a propylene, and the alpha-olefin which defined by (b), (i), and (b) About 1% - about 10%, Contain both ethylene and an alpha-olefin about 80% to about 95% preferably about 50% to about 98%. The alpha-olefin which ethylene, a propylene and (i), and (b) defined, And contain the alpha-olefin which (c), (i), and (b) defined 50% to 98%. It is chosen out of the group which consists of the alpha-olefin defined as ethylene by (i) and (b). In a room temperature or ambient temperature to a xylene an insoluble copolymer About 3% - about 20 % of the weight, And (iii) it is the copolymer of (a) ethylene and a propylene. The copolymer of 20% - less than 40% of ethylene content, (b) ethylene, It is a copolymer with a propylene and the alpha-olefin which (i) and (b) defined. An alpha-olefin exists in about 1% - about 10% of amount, and the existing ethylene and the alpha-olefin It is a copolymer with the alpha-olefin defined as the copolymer and (c) ethylene which are 20% - less than 40% by (i) and (b). It is chosen out of the group which consists of the copolymer which contains an alpha-olefin 20% to less than 40%, and contains diene about 0.5% to about 10% in arbitration. With ambient temperature by xylene soluble It has the intrinsic viscosity of about 1.5 - about 4.0 dl/g. The total quantity of the ethylene unit in an olefin polymer constituent or an alpha-olefin unit or the total quantity of the unit of ethylene and an alpha-olefin When both exist in an olefin polymer constituent, the total quantity of (ii) and (iii) is based on all olefin polymer constituents, including the copolymer which is about 15% - about 35% about 40% to about 80% of the weight. It is about 65% - about 80%, and the weight ratio of (ii)/(iii) is less than 4.0. The ethylene in (ii)+(iii), the alpha-olefin of C4-C8, or the total content of those combination The olefin polymer constituent which is less than 50%, is prepared by at least two steps of polymerizations, and has the bending elastic modulus of less than 150 MPas, And the crystalline propylene homopolymer which is (e) thermoplasticity olefin and has a larger isotactic characteristic than 80, Or the copolymer of (a) ethylene and a propylene, (b) ethylene, It is the crystalline copolymer chosen from the group which consists of a propylene, a terpolymer with the alpha olefin of C4-C8, and the copolymer of (c) ethylene and the alpha olefin of C4-C8. The copolymer which has more propylenes [than 85%] content and a larger isotactic characteristic than 85 About 10% - about 60%, (ii) The copolymer of (a) ethylene and a propylene, (b) ethylene, It is chosen out of the group which consists of a propylene, a terpolymer with the alpha olefin of C4-C8, and the copolymer of (c) ethylene and the alpha olefin of C4-C8, and is an amorphism copolymer. Less than 70% of ethylene is included in arbitration including about 0.5% - about 10% of diene. To a xylene a meltable copolymer with an ambient temperature About 20% - about 60% and (iii) ethylene, It is a copolymer with a propylene or the alpha olefin of C4-C8. the thermoplastic olefin which contains an insoluble copolymer in a xylene about 3% to about 40% with ambient temperature -- since -- the approach according to claim 10 it is chosen out of the group which changes and a constituent has the bending elastic modulus of less than 1200 MPas more greatly than 150MPa.

[Claim 12] The approach according to claim 10 a monomer is styrene.

[Claim 13] The approach according to claim 10 monomers are styrene, alpha methyl styrene, and a maleic anhydride.

[Claim 14] The approach according to claim 10 monomers are methyl methacrylate and methyl acrylate.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to heat stabilization of the graft copolymer of a propylene polymer ingredient.

[Description of the Prior Art] the product of the location where, as for polyolefine, prolonged activation is generally demanded or demanded -- or those products are used in the location which accelerates the rate of the oxidation degradation in a polyolefine constituent, which is generally called "heat aging" and which is put to whenever [temperature-up]. Thus, as for polyolefine, it is indispensable to be maintained during the period of the request of the elongation and tensile strength of whenever [those original property, for example temperature up,] for activation. That it is useful to an improvement of heat aging of thermoplastic elastomer has well-known zinc salt of a mercapto compound, for example, 2-mercaptobenzothiazole, 2-mercapto torr imidazole, and 2-mercaptobenzimidazole as indicated by the U.S. Pat. No. 5,196,462 description. Moreover, it is also indicated by the U.S. Pat. No. 5,158,997 description that a zinc mercapto compound can use it for thermoplastic elastomer combining a steric hindrance phenolic compound.

[0002] Moreover, the zinc salt of a mercapto compound is used as the fire resistance and the smoke composition-proof constituent of various polymers. For example, it is indicated by the U.S. Pat. No. 4,011,194 description that the zinc salt of 2-mercaptobenzothiazole, benzoxazole, and the benzimidazole is used for polystyrene as a smoke composition-proof in the case of combustion. The U.S. Pat. No. 4,857,673 description is indicating the activity of combination with the zinc salt of the hindered phenol in a fire resistance heat insulation constituent including the blend with an antimony compound, a lead compound, a peroxide curing agent and an ethylenhomopolymer or copolymers, those ethylene polymers, and other polymers, mercapto benzimidazole, or a mercapto tolyl imidazole.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Moreover, heat aging is a problem accompanying the graft polymer of polypropylene. However, the thermal oxidation stability of the polystyrene in which a graft polymer does not deteriorate independently unlike it of polyolefine a little, and the mechanism of degradation of other polymerization monomers which carried out the graft on polystyrene and the trunk of polypropylene has not denaturalized is high in comparison, and on the other hand, to oxidation, the trunk of polypropylene of polyolefine is dramatically sensitive and cannot use it without suitable stabilization. Thus, the want to the additive which improves heat aging of the propylene polymer ingredient in which various monomers carried out graft polymerization still exists.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The constituent of this invention at the trunk of (1) propylene polymer ingredient (a) vinyl permutation aromatic compound, (b) Unsaturated fatty acid or its ester, the anhydride of (c) partial saturation aliphatic series dicarboxylic acid, and (d) -- the graft copolymer which carried out the graft polymerization of the polymerization monomer chosen from the group which consists of those mixture -- (2) About 0.05% - about 0.5% per total weight of a constituent of steric hindrance phenolic compound, And it consists of about 0.5% - about 5.0% per total weight of (3) constituents of zinc 2-mercaptobenzothiazole, zinc 2-mercapto torr benzothiazole,

or zinc 2-mercapto benzimidazole.

[0005] Moreover, the constituent containing an inorganic bulking agent or a glass fiber was also prepared. A graft copolymer including the combination of the zinc salt of a hindered phenol and a mercapto compound shows the improved heat aging nature as compared with a constituent without this zinc salt.

[The mode of implementation of invention] The propylene polymer used as a trunk of the graft polymer of this invention (a) -- larger than 80 -- preferably with the crystalline homopolymer of the propylene which has the isotactic characteristic of about 99, and the about 85 - (b) propylene When it is a crystalline copolymer with the olefin chosen from the group which consists of ethylene and the alpha olefin of C4-C10 and an olefin is ethylene When the maximum polymerization ethylene content is about 4 % of the weight preferably 10% of the weight and an olefin is an alpha olefin of C4-C10 The crystalline copolymer and the (c) propylene with which those maximum polymerization contents are about 16% preferably, and have a larger isotactic characteristic than 85 20% of the weight, It is a crystalline terpolymer with two sorts of olefins chosen from the group which consists of ethylene and the alpha olefin of C4-C8. When the alpha olefin content of the maximum polymerizations C4-C8 is about 16 % of the weight preferably 20% of the weight and one of the olefins is ethylene The maximum polymerization ethylene content is the crystalline terpolymer in which it is about 4 % of the weight preferably, and has a larger isotactic characteristic than 85, and [0006] 5% of the weight. (d) an olefin polymer constituent -- it is -- (i) -- the propylene homopolymer which has about 85% - about 99% of isotactic characteristic preferably about 80% to about 99% -- Or the copolymer of the (a) propylene and ethylene, the (b) propylene, ethylene, and a $\text{CH}_2=\text{CHR}$ alpha-olefin (here, R) By the copolymer chosen from the group which consists of the alpha-olefin defined by the (c) propylene and (i), and (b) and it was the straight chain or the branched alkyl group of C2-C8 About 85% to about 99%, about 90% - about 99% of propylene is contained preferably, and are larger than about 80%. To about 98% The desirable copolymer which has an isotactic characteristic to about 98% more greatly than 85% About 10% - about 50 % of the weight, Most preferably about 10% to about 40% About 20% - about 35%, (ii) It is a linear copolymer intrinsically [the semicrystallinity which has about 20% - about 60% of degree of crystallinity by the differential scanning calorimeter]. (a) The ethylene which contains ethylene 50% or more, a propylene, and the alpha-olefin which defined by (b) i (b) About 1% - about 10%, Contain both ethylene and an alpha-olefin about 80% to about 95% preferably about 50% to about 98%. The alpha-olefin which ethylene, a propylene and (i), and (b) defined, The alpha-olefin which (c) i (b) defined And 50% - 98%, It is chosen out of the group which consists of the alpha-olefin which is contained about 80% to about 95% preferably, and which was defined as ethylene by (i) and (b), it sets to a room temperature or ambient temperature, and is a copolymer insoluble to a xylene preferably about 3% to about 20% About 7% - about 15% and [0007] It is the copolymer of (a) ethylene and a propylene. 20% - less than 40%, (iii) Most preferably 20% to about 38% The copolymer of about 25% - about 38% of ethylene content, (b) It is the copolymer of ethylene, a propylene, and the alpha-olefin that (i) and (b) defined. About 1% - about 10% of alpha-olefins exists in about 1% - about 5% of amount preferably. The copolymer the existing ethylene and whose alpha-olefin are 20% - less than 40%, And it is the copolymer of the alpha-olefin defined as (c) ethylene by (i) and (b). Preferably an alpha-olefin 20% to less than 40% 20% - about 38%, It is chosen out of the group which consists of the copolymer which contains about 25% to about 38% most preferably, and contains diene about 1% to about 5% preferably about 0.5% to about 10% in arbitration, and is xylene soluble in ambient temperature. It has the intrinsic viscosity of about 1.7 - about 3.0 dl/g preferably about 4.0 dl/g. about 1.5- The total quantity of the ethylene unit in an olefin polymer constituent or an alpha-olefin unit or the total quantity of the unit of ethylene and an alpha-olefin The copolymer which is about 15% - about 35% when both exist in an olefin polymer constituent is included about 40% to about 70% preferably about 40% to about 80%, and it is [0008]. The total quantity of (ii) and (iii) is based on all olefin polymer constituents. It is about 65% - about 80%. The weight ratio of (ii)/(iii) Less than 4.0 They are about 0.1 - abbreviation 0.3 preferably. The ethylene in (ii)+(iii), the alpha-olefin of C4-C8, or the total content of those combination Less than 50%, are about 20% - about 45% preferably, and it is prepared by at least two steps of polymerizations. The olefin polymer constituent which has the bending elastic modulus of less than

150 MPas, Or the crystalline propylene homopolymer which is (e) thermoplasticity olefin and has a larger isotactic characteristic than 80, Or the copolymer of (a) ethylene and a propylene, (b) ethylene, It is the crystalline copolymer chosen from the group which consists of a propylene, a terpolymer with the alpha olefin of C4-C8, and the copolymer of (c) ethylene and the alpha olefin of C4-C8. It is the copolymer which has more propylenes [than 85%] content and a larger isotactic characteristic than 85 preferably about 10% to about 60% About 20% - about 50% and [0009] (ii) The copolymer of (a) ethylene and a propylene, (b) ethylene, It is the amorphism copolymer chosen from the group which consists of a propylene, a terpolymer with the alpha olefin of C4-C8, and the copolymer of (c) ethylene and the alpha olefin of C4-C8. Less than 70% of ethylene is included in arbitration including about 0.5% - about 10% of diene. Preferably a meltable copolymer about 20% to about 60% to a xylene with ambient temperature About 30% - about 50% and (iii) ethylene, It is the thermoplastic olefin and **** which are a copolymer with a propylene or the alpha olefin of C4-C8, and contain an insoluble copolymer in a xylene about 10% to about 20% preferably about 3% to about 40% with ambient temperature. **** -- it can do -- a constituent -- 150MPa -- large -- less than 1200 MPas -- desirable -- about 200- it has the bending elastic modulus of about 200 to about 1000 MPa(s) most preferably about 1100 MPas.

[0010] A room temperature or ambient temperature is -25 degree C. (d) And as an alpha olefin of useful C 4-8, butene-1, a pentene -1, a hexene -1, 4-methyl-1-pentene, and octene -1 are mentioned by preparation of (e), for example. Generally diene is butadiene, 1, 4-hexadiene, 1, and 5-hexadiene or ethylidene norbornene, when it exists. Preparation of a propylene polymer ingredient (d) is indicated by the U.S. Pat. No. 5,212,246 description and the No. 5,409,992 description at the detail, and the disclosure is introduced here by reference. Preparation of a propylene polymer ingredient (e) is indicated by the U.S. Pat. No. 5,302,454 description and the No. 5,409,992 description at the detail, and the disclosure is introduced here by reference. A propylene homopolymer is a desirable propylene polymer trunk ingredient. The monomer which forms the polymer or copolymer which carried out the graft on the trunk of a propylene polymer ingredient (a) A vinyl permutation aromatic compound, for example, styrene, alpha, Para-methyl styrene, and p-t-butyl styrene, (b) Partial saturation aliphatic carboxylic acid and its ester, for example, an acrylic acid, Methacrylic acid; Acrylate ester; and methyl like methyl, ethyl, hydroxyethyl, 2-ethylhexyl, and butyl acrylate ester, Ethyl, butyl, benzyl, phenylethyl, phenoxy ethyl, epoxy ethyl, and methacrylate ester like hydroxypropyl methacrylate ester, (c) -- (the anhydride of aliphatic series partial saturation dicarboxylic acid, for example, a maleic anhydride, and d) -- those mixture -- since -- it is chosen out of the group which changes. As a desirable monomer, styrene, methyl methacrylate-KO-methyl acrylate, and a styrene-KO-alpha-methyl-styrene-KO-maleic anhydride are mentioned.

[0011] a monomer -- per 100 sections of a propylene polymer ingredient -- about 5- it is preferably added in the amount of the about 20 sections - the about 100 sections the about 240 sections. During graft polymerization, the polymerization of the monomer is carried out and it forms isolation, i.e., the non-graft polymer, or the copolymer of a certain amount again. A propylene polymer ingredient is continuation or a matrix phase, and the gestalt of a graft copolymer is a dispersed phase which polystyrene or other polymerization monomers make the graft and the non-graft. A graft copolymer can be built by the approach of the arbitration of the various approaches. One of those approaches includes the monomer which carries out a graft existing or forming an activity graft part on a propylene polymer ingredient by processing by the subsequent monomer. processing with the chemistry compound of others whose graft part is a peroxide or a radical polymerization initiator -- or it is generable with the exposure by high energy ionization radiation. Chemical or the free radical generated in the polymer as a result of exposure processing forms an activity graft part on a polymer, and starts the polymerization of a monomer in those parts. The graft copolymer manufactured by the peroxide initiation graft approach is desirable. Preparation of a propylene polymer and the graft copolymer by contact to a radical polymerization initiator like organic peroxide and a vinyl monomer is indicated by the U.S. Pat. No. 5,140,074 description at the detail, and the publication is introduced here by reference. An olefin polymer is irradiated, preparation of the graft copolymer by subsequently processing by the vinyl monomer is indicated by the U.S. Pat. No. 5,411,994 description at the detail, and the publication is introduced here by reference. Heat aging of the graft copolymer of this invention improves about 0.5% to about 5.0% on the basis of the total weight of a

constituent by using combination with about 0.15% - about 0.20% of steric hindrance phenolic compound preferably about 0.05% to about 0.5% on the basis of about 1.2% - about 1.6% of zinc 2-mercapto benzimidazole, a zinc 2-mercapto torr imidazole or zinc 2-mercaptobenzothiazole, and the total weight of a constituent.

[0012] As a steric hindrance phenolic compound suitable for using it by this invention For example 2,6-di-t-butyl-p-cresol; Octadecyl-3- 3 -- 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl propionate; N and N'-hexa methylenebis (3 5-G t-butyl-4-hydroxy-hydronalium cinnamate); hexa methylenebis (3 5-G t-butyl-4-hydroxy-hydronalium cinnamate) And tetrakis [methylene (3' and 5'-G t-butyl-4-hydroxy-hydronalium cinnamate) methane are mentioned.) Arbitrarily, this constituent can contain the propylene polymer ingredient of about 10% - about 70% of large molecular weight distribution preferably about 5% to about 90% about 2% to about 30% on the basis of the total weight of a constituent on the basis of the rubber component more than about 5% - about 15% of a kind, and the total weight of a constituent. A rubber component is chosen more than from a kind of the group which consists of (i) olefin copolymer rubber, a (ii) mono-alkenyl aromatic hydrocarbon-conjugated diene block copolymer, and (iii) core-shell rubber. All of these rubber components can also have an acid or anhydride functionality, as long as they may not have those functional groups. A desirable rubber component is (i) or (ii), and is either independent or combination.

[0013] As suitable olefin copolymer rubber, partial saturation olefin copolymer rubber like ethylene / propylene monomer rubber (EPM), the ethylene/octene -1, saturation olefin copolymer rubber like ethylene / butene-1 rubber, and ethylene / propylene / diene monomer rubber (EPDM) is mentioned, for example. Desirable olefin copolymer rubber is ethylene/propylene, ethylene/butene-1, and - ethylene / octene 1 copolymer. A mono-alkenyl aromatic hydrocarbon-conjugated diene block copolymer can be A-B structure (or a jib lock), A-B-A structure (or triblock), radial (A-B) n types (being here n= 3 - 20%), or these structure types of combination, A blocks is a mono-alkenyl aromatic hydrocarbon polymer block each, and B blocks is a partial saturation rubber block each. The thing of various grade of this type of copolymer is marketed. As for this grade, structure, a center, and the molecular weight of an end block differ from the ratio of mono-AKENIRU aromatic hydrocarbon pair rubber. Moreover, a block copolymer can also be hydrogenated. General mono-alkenyl aromatic hydrocarbon monomers are styrene, ring permutation C1 - C4 straight chain or branching alkyl styrene, and vinyltoluene. Styrene is desirable. As suitable conjugated diene, a butadiene and an isoprene are mentioned, for example. Desirable block copolymers are hydrogenation styrene / ethylene-butene-1 / styrene triblock copolymer.

[0014] the weight average molecular weight Mw of a block copolymer -- general -- about 45,000- about 260,000g/mol -- it is -- about 50,000- the mean molecular weight of the range of about 125,000g/mol is desirable from building the constituent with which they have the impact strength of the best balance, and rigidity. Moreover, although the block copolymer which has partial saturation and a saturation rubber block can also be used, the copolymer which has a saturation rubber block is desirable from the impact / rigid balance of the constituent containing them again. the weight ratio of the mono-alkenyl aromatic hydrocarbon pair conjugated diene rubber in a block copolymer -- about 5/95- about 50/50 -- desirable -- about [about 10/90 -] -- they are 40/60 of range. The granule child of the bridge formation rubber phase the core-shell rubber component is having the surroundings enclosed by compatibility-ized shell, and usual contain a glassiness polymer or a copolymer. Generally a core is diene rubber like a butadiene or an isoprene, and polyacrylate. Generally shell is the polymer of two or more sorts of monomers chosen from styrene, methyl methacrylate, and acrylonitrile. Especially desirable core-shell rubber has a polyacrylate core. As a suitable impact modifier, for example Engage 8150 ethylene / octene -1 copolymer (marketed from DuPont-Dow Elastomers); EPM306P ethylene / propylene copolymer () [Polysar Rubber Division] of Miles;; marketed from Inc. And the Kraton FG1901X styrene / ethylene-butene-1 / styrene triblock copolymer rubber which denaturalized by Kraton RP6912 styrene / ethylene-propylene / styrene triblock copolymer rubber, and the maleic anhydride () [Shell] it is marketed from Chemical Co. -- **** -- it is mentioned. the component of other arbitration -- about 5- about 60 -- desirable -- about 5 - about 40 Mw/Mn, and about 0.5- they are about 50 and the propylene polymer ingredient (BMWDPP) of the large molecular weight distribution which are a melt index for about 30g / [about 1 -] 10 minutes, and 25 degrees C preferably, and have 98% or more of xylene insolubility most

preferably 96% or more 94% or more. The propylene polymer ingredient which has a large molecular weight distribution can be the homopolymer of a propylene, or the homopolymer of a propylene by which ethylene / propylene rubber impact denaturation was carried out, and a propylene homopolymer has a large molecular weight distribution.

[0015] BMWD PP is at least two steps and can be prepared by the polymerization one by one under existence of Ziegler-Natta catalyst supported on the magnesium halide of an activity gestalt. A polymerization method occurs at a continuous process independently, and a polymerization happens under existence of the polymer from the process of precedence and a catalyst in each process. By the well-known approach, a polymerization method is the liquid phase, and is under existence of an inert solvent or un-existing, is a gaseous phase, or is a liquid-gaseous phase, is a gaseous phase preferably and can be performed also in a batch or a certain ***** format. BMWD Preparation of PP is indicated by the detail in the U.S. Pat. No. 5,286,791 description, and is introduced here by reference. Moreover, the constituent of this invention can contain CaCO₃ or an inorganic bulking agent like talc. About 20% - about 35% of this bulking agent exists in about 30% - about 35% of amount preferably. Moreover, a glass fiber can also be added as a reinforcement. When it exists, they are preferably used in about 30% - about 40% of amount about 20% to about 50% per total weight of a constituent. Generally a compatibilizer like maleic-anhydride denaturation polypropylene is used together with a glass fiber. It is marketed, for example, the polypropylene which denaturalized by the maleic anhydride of various amounts is Eastman Chemical Co. And it can obtain from Aristech Chemicals. A compatibilizer is used in about 1% - about 3% per total weight of a constituent of amount.

[0016] Other additive, for example, pigment, slipping agent, waxes, oil, antitack agents, and anti-oxidation agents can also exist in a constituent. The test method used in order to evaluate a molding test piece is as follows.

Tensile strength ASTM D-638-89 Yield point elongation ASTM D-638-89 Fracture point elongation ASTM D-638-89 Shore D degree of hardness ASTM D-2240 Melt index (230 degrees C, 3.8kg) ASTM A D-1238 polydispersed characteristic (P. I) is defined as the inverse number of the crossover multiplier obtained from G.R.Zeichner and P.D.Patel, "A Comprehensive Evaluation of Polypropylene Metal Rheology", and Proc.2nd World Cong.on Chem.Eng., Vol.6, p.333, Montreal and a frequency-distribution scan that is indicated in 1981. An isotactic characteristic is defined as xylene insoluble content. The weight rate of the olefin polymer which dissolves in a xylene in a room temperature is determined by dissolving a 2.5g polymer in the 250ml xylene in a container with an agitator heated at 135 degrees C while stirring for 20 minutes. It cools at 25 degrees C, stirring a solution, and subsequently, it puts without stirring for 30 minutes, and solid content is made to sediment. This solid content is filtered through a filter paper, the remaining solution is heated together with a nitrogen style, and is evaporated, the vacuum drying of the solid content residue is carried out at 80 degrees C, and it considers as fixed weight. The weight rate of a polymer insoluble to a xylene is the isotactic characteristic of a polymer at a room temperature. The value which constitutes the isotactic characteristic of a polymer and which was acquired by this approach is substantially equivalent to the isotactic characteristic determined through the extract by the ebullition n-heptane with a definition.

[0017] Intrinsic viscosity is 135 degrees C and is measured in a tetrahydronaphthalene. The degree of crystallinity of an ethylene copolymer is measured from the heat of fusion of a copolymer. The heat of fusion About the 5-10mg copolymer sample heated by part for 20-degree-C/ a differential scanning calorimeter -- with -- **** -- U.Gaur and B.Wunderlich, J.Phys.Chem.Ref.Data, and 10 (1) -- It is determined assuming the 400-degree K heat of fusion of 100% crystal polyethylene to be 293 J/g as indicated by 119 (1981). The rate of crystallinity ** the heat of fusion of a copolymer with the heat of fusion of crystal polyethylene 100%, and it is calculated by multiplying by 100. Gel permeation chromatography performed the determination of molecular weight. All heat aging trials were performed at 160 degrees C. This is very severe for polyolefine and this temperature must be noticed about a point higher than the temperature usually used. In the table, the sample which was not able to lose and test the consistency displayed it as "destruction." Generally, the sample which showed less than 50% of loss and/or the minimum weight loss with tensile strength is the comparison with the contrast which does not include the combination of zinc 2-

mercaptobenzothiazole or 2-mercapto benzimidazole, and a hindered phenolic compound, and showed improved heat aging. In this description, all sections and percents are weight, when there are no special directions.

[0018]

[Example] [Example 1] This example proves the effectiveness about heat aging when introducing the combination of the zinc salt of a mercapto compound, and a hindered phenol into the graft copolymer (PP-g-S) in which styrene carried out graft polymerization on the trunk of a propylene homopolymer. The propylene homopolymer used as a trunk polymer has an average melt index (MFR) for 20g / 10 minutes, and the **** bulk density (poured bulk density) of 0.340 - 0.345 g/cm³, and is marketed from Montel (U.S.). On the polypropylene trunk, at the graft temperature of 120 degrees C, the above-mentioned peroxide-initiation graft polymerization method was used, and the graft of the monomer was carried out. The styrene of 45 weight sections was added per polypropylene 100 section. LupersolPMS50% in a mineral spirit (marketed from t-butylperoxy-2-ethylhexanoate and Elf Atochem) was used as a peroxide initiator. The monomer was supplied by part for 0.9pph(s)/, and the monomer pair initiator mole ratio of 105 was used. 140 degrees C was raised in 60 minutes under the nitrogen purge of temperature after completion of a monomer and peroxide addition.

[0019] In a table 1, an Irganox B-225 phenol system anti-oxidation agent is the blend with the one section of an Irganox 1010 tetrakis [methylene (3, 5-G t-butyl-4-hydroxy hydronalium cinnamate)] methane stabilizer, and the one section of an Irgafos 168 Tori (2, 4-G t-buthylphenyl) phosphite stabilizer, and is marketed from CIBA Specialty ChemicalsCorp. Some samples contained the Irganox 1010 anti-oxidation agent 0.2 pphs further. Zetax Zinc salt and ZMTI of 2-mercaptobenzothiazole The zinc salt of 2-mercapto benzimidazole is marketed from R.T.Vanderbilt Co.Inc. A sample is Haake Rheocord which carries out preliminary mixing, making it reversed by hand, and uses the 250g mixed head which subsequently has a Banbury mixing blade. It put into the internal mixer. The mixing chamber was made into the temperature of 180 degrees C, and the rotor rate was set to 100rpm. Usually, mixing was continued until the fluidization which takes place within 2 minutes occurred, and it continued more than for about 2 minutes further. The contents of a mixer were divided into four parts, with the PHI compression moulding press, it pressed at 215 degrees C and the compression molding plaque of 10cmx10cm (4 "x4") was prepared from each part. The sample for a trial is Carver. The die cut was carried out using the press. The result of property assessment of each sample is shown in a table 1.

[0020]

サンプル	対照 1	対照 2	1	2	3
PP-g-S(pbw)	100	100	100	100	100
Irganox1010(pph)	-	0.2	0.2	-	0.2
Zetax(pph)	-	-	2	-	-
ZMTI(pph)	-	-	-	2	2
IrganoxB225(pph)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
本来の物性					
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	233 (3323)	237 (3376)	227 (3232)	221 (3148)	213 (3042)
伸び (降伏点) (%)	4	5	4	4	4
ショアーD硬度	70	69	70	70	70
160℃での老化 (3日)					
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	242 (3454)	243 (3458)	238 (3398)	238 (3392)	232 (3310)
伸び (降伏点) (%)	3	3	3	3	3
ショアーD硬度	72	72	73	71	73
(13日)					

[A table 1] A table 1

引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	破壊	248 (3533)	246 (3507)	242 (3448)	223 (3184)
伸び (降伏点) (%)		3	2	3	2
ショアーD硬度		71	72	71	72
重量損失 (%)	30	3	0	0	0
(21日)					
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	破壊	破壊	248 (3539)	227 (3234)	243 (3470)
伸び (降伏点) (%)			2	2	2
ショアーD硬度			72	72	73
重量損失 (%)	37	-	0	3	5

[0021] Data show that improved heat aging is shown as compared with the sample in which a polypropylene-g-styrene constituent including the combination of a phenol system anti-oxidation agent and the zinc salt of a mercapto compound does not contain zinc. After 21 days, tensile strength could measure neither of the contrast, and weight loss is 37% in contrast 1, and was not able to be measured by contrast 2.

[0022] [an example 2] -- this example -- the zinc salt of a hindered phenolic compound and a mercapto compound -- ** -- the effectiveness about heat aging when introducing into the glass fiber consolidation constituent containing the graft copolymer to which styrene carried out the graft polymerization of the combination on the trunk of a propylene homopolymer is proved. The propylene homopolymer used as a trunk polymer is the same as the thing of an example 1. The graft copolymer added per 100 sections of polypropylene, and the 85 sections of styrene, and prepared the monomer speed of supply like the example 1 except having considered as a part for 1pph/. The used stabilizer package is the zinc salt of 0.07% of the weight per total weight of a constituent of calcium stearate, 0.175% of the weight of an Irganox1010 phenol system anti-oxidation agent or an IrganoxB-225 phenol system anti-oxidation agent, and 1.39% of the weight of Zetax 2-mercaptobenzothiazole, or zinc salt of ZMTI2-mercapto benzimidazole. It was PPG3232 glass fiber, and it had the chopped strand size of 3mm - 4mm (0.125-0.1875"), and fiber with a diameter of 10-14 micrometers by which size is carried out by the amino silane sizing agent was added in 30% of the weight of the amount. This glass fiber is marketed from PPG Industries Inc. The maleic-anhydride-graft polypropylene which has 1.4% of maleic-anhydride content was added in 1.39% of the weight of the amount as a compatibilizer. The sample was made into the compound at the barrel temperature of 230 degrees C with 40mmZSK extruder at screw rate 425rpm by 94kg (210lb) in regurgitation rate / time amount. As all objects for physical-properties measurement, the test bar of 25.4mmx3mm (1x1 / 8") was used. The test bar was a 5 uncia batten felt injection molding machine, is 246 degrees C (475 degrees F) in barrel temperature, and was made from the die temperature of 51 degrees C (125 degrees F). The result of property assessment is shown in a table 2.

[0023]

サンプル	対照 1	対照 2	1	2	3
PP-g-S(%)	68.36	68.73	66.975	66.975	66.975
相溶化剤(%)	1.4	1.39	1.39	1.39	1.39
ガラス繊維(%)	30	30	30	30	30
Irganox B-225(%)	0.175	-	-	-	0.175
Irganox1010(%)	-	0.175	0.175	0.175	-
Zetax(%)	-	-	1.39	-	-
ZMTI(%)	-	-	-	1.39	1.39
ステアリン酸カルシウム(%)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
物性					
0時間 (対照)					
引張り強度 (kg/cm ²)	1002	953	932	1069	1001
(psi)	(14260)	(13560)	(13260)	(15210)	(14240)
伸び (破断点) (%)	9.22	6.3	8.683	8.837	8.243
重量(g)	0.86		0.87	0.87	0.87
160℃での老化 (5日)					
引張り強度 (kg/cm ²)	208	776	844	765	819
(psi)	(2968)	(11050)	(12010)	(10890)	(11660)
残留強度(%)	20.81	81.48	90.57	71.59	81.88
伸び (破断点) (%)	1.7	2.94	6.483	6.108	6.918

[A table 2] A table 2

残留伸び(%)	-	46.7	74.66	69.11	83.92
重量損失(%)	2.5		0	0	0
(10日)	破壊				
引張り強度 (kg/cm ²)		298	555	766	611
(psi)		(4250)	(7902)	(10900)	(8691)
残留強度(%)		31.3	59.59	71.66	61.03
伸び (破断点) (%)		1.06	4.439	6.491	4.814
残留伸び(%)		16.8	51.12	73.45	58.4
重量損失(%)		-	0	0	0
(20日)	破壊				
引張り強度 (kg/cm ²)			446	662	467
(psi)			(6356)	(9429)	(6655)
残留強度(%)			47.9	61.9	46.73
伸び (破断点) (%)			1.208	1.789	1.275
残留伸び(%)			13.91	20.24	15.46
重量損失(%)			0.68	1.03	1.49
(30日)					
引張り強度 (kg/cm ²)			331	509	252
(psi)			(4712)	(7252)	(3596)
残留強度(%)			35.53	47.68	25.25
伸び (破断点) (%)			-	1.018	0.8975
残留伸び(%)			-	11.51	10.88
重量損失(%)			1.68	1.65	2.44

[0024] Data show that the improved heat aging nature is shown as compared with the hindered phenolic compound and the constituent with which a glass consolidation polypropylene-g-styrene constituent including the combination of the zinc salt of a mercapto compound does not contain zinc salt.

[0025] [an example 3] -- this example -- the zinc salt of a hindered phenolic compound and a mercapto compound -- ** -- the effectiveness about heat aging by introducing into the impact denaturation glass fiber consolidation constituent containing the graft copolymer to which styrene carried out the graft polymerization of the combination on the trunk of a propylene homopolymer is proved. The propylene homopolymer used as a trunk polymer was the same as the example 1. The graft polymer was prepared like the example 1. Subsequently the graft copolymer blended with the polydispersed characteristic (PI) of 7-12, and the polypropylene (BMWD PP1) (marketed from Montel (U.S.)) of the large molecular weight distribution which have a melt index (MFR) for 12.0g / 10 minutes. BMWD added by each sample The amount of PP is shown in a table 3. The used stabilizer package is the zinc salt of 0.07% of the weight per total weight of a constituent of calcium

stearate, 0.175% of the weight of an Irganox1010 anti-oxidation agent, and 1.4% of the weight of Zetax 2-mercaptobenzothiazole, or zinc salt of ZMTI2-mercapto benzimidazole. In a table 3, the glass fiber and the compatibilizer are the same as the thing of an example 2. Kraton RP6912 (the styrene / ethylene-propylene / styrene triblock copolymer containing styrene 29% and ethylene-propylene 71%), and the styrene / ethylene-butene-1 / styrene triblock copolymer containing 1% of maleic anhydrides by which the Kraton FG1901X graft was carried out are marketed from Shell Chemical Co. EPM306P (the random ethylene / propylene copolymer which has 57% of ethylene content) are marketed from Polysar Rubber Division of Miles and Inc. The sample was made into the compound, and it extruded at the barrel temperature of 240 degrees C with 40mmZSK extruder, and extruded by screw rate 450rpm by 90kg (200lb) in regurgitation rate / time amount. This compound sample was cast to the same test bar as an example 2. The result of property assessment is shown in a table 3.

[0026]

サンプル	対照	1	2
BMWD PP1(%)	22.04	21.337	21.337
PP-g-S(%)	22.04	21.338	21.338
相溶化剤(%)	1.3	1.3	1.3
ガラス繊維(%)	35	35	35
Kraton RP6912(%)	6.46	6.46	6.46
Kraton FG1901X(%)	6.46	6.46	6.46
Polysar EPM306P(%)	6.46	6.46	6.46
Irganox 1010(%)	0.175	0.175	0.175
Zetax(%)	-	1.4	-
ZMTI(%)			1.4
ステアリン酸カルシウム(%)	0.07	0.07	0.07
物性			
0 時間 (対照)			
引張り強度 (kg/cm ²)	824	692	738
(psi)	(11730)	(9850)	(10510)
伸び (破断点) (%)	6.09	12.85	13.57
重量(g)		0.85	0.85
160℃での老化 (5 日)			
引張り強度 (kg/cm ²)	309	683	736
(psi)	(4400)	(9728)	(10480)

[A table 3] A table 3

残留強度(%)	37.5	98.76	99.7
伸び (破断点) (%)	1.3	9.463	13.7
残留伸び(%)	21.3	73.64	100.9
重量損失(%)	-	0	0
(10日)			
引張り強度 (kg/cm ²)	337	547	802
(psi)	(4799)	(7784)	(11420)
残留強度(%)	40.9	79.02	108.9
伸び (破断点) (%)	1.15	8.582	13.33
残留伸び(%)	18.9	66.78	98.2
重量損失(%)	-	0	0
(20日)	破壊		
引張り強度 (kg/cm ²)		444	599
(psi)		(6324)	(8529)
残留強度(%)		64.2	81.15
伸び (破断点) (%)		1.244	5.226
残留伸び(%)		9.68	38.51
重量損失(%)		27.65	1.2
(30日)		破壊	
引張り強度 (kg/cm ²)			426
(psi)			(6063)
残留強度(%)			57.69
伸び (破断点) (%)			1.457
重量損失(%)			9.53

[0027] Data show that the improved heat aging nature is shown as compared with the hindered phenolic compound and the constituent with which an impact denaturation glass fiber consolidation polypropylene-g-styrene constituent including the combination of the zinc salt of a mercapto compound does not contain zinc salt.

[0028] [Example 4] This example proves the effectiveness about heat aging when introducing into the impact denaturation constituent containing the graft copolymer to which styrene carried out the graft polymerization of the combination of a phenol system anti-oxidation agent and the zinc salt of a mercapto compound to 30% of calcium-carbonate bulking agent on the trunk of a propylene homopolymer. The propylene homopolymer used as a trunk polymer has an average melt index (MFR) for 9g / 10 minutes, and the **** bulk density of 0.340-0.345g/cm³, and is marketed from Montel (U.S.). The graft copolymer added per 100 sections of polypropylene, and the 85 sections of styrene, and prepared the monomer speed of supply like the example 1 except having considered as a part for 1pph/. Subsequently a graft copolymer is BMWD of an example 3. BMWD which has a melt

index (MFR) for 1; 1.0g of PP(s), and 10 minutes, and the polydispersed characteristic (PI) of 5.0-8.0 It blended with PP2 or 86% of BMWD propylene homopolymer matrix, and 14% of ethylene / propylene copolymer (50% of ethylene contents) (all are marketed from Montel (U.S.)). 30% Supercoat CaCO₃ marketed from ECC International was added by all samples. In a table 4, Kraton G1652 is styrene 29%, and the styrene / ethylene-butene-1 / styrene triblock copolymer rubber containing ethylene / 71% of butene-1 rubber intermediate blocks, and is marketed from Shell Chemical Co. EPM306P rubber is the same as a thing given in an example 3. The used stabilizer packages are the zinc salt of 0.07% of the weight per total weight of a constituent of calcium stearate, and 1.39% of the weight of Zetax 2-mercaptobenzothiazole or the zinc salt of ZMTI2-mercapto benzimidazole, and 0.175% of the weight of an Irganox1010 phenol system anti-oxidation agent. The sample was made into the compound, and it extruded at the barrel temperature of 200 degrees C with 34mm Leistritz extruder, and extruded by screw rate 375rpm by 18kg (40lb) in regurgitation rate / time amount. This compound sample was cast to the same test bar as an example 2. The result of property assessment is shown in a table 4.

[0029]

サンプル	対照 1	対照 2	1	2	3
BMWD PP1(%)	52.0	-	50.845	50.845	-
PP-g-S(%)	7.26	27.66	7.02	7.02	26.265
BMWD PP2(%)	-	12.0	-	-	12
BMWD PP3(%)		19.1	-	-	19.1
CaCO ₃ (%)	30	30	30	30	30
Kraton G1652(%)	5.25	5.5	5.25	5.25	5.5
Polysar EPM306P(%)	5.25	5.5	5.25	5.25	5.5
Irganox 1010(%)	0.175	0.175	0.175	0.175	0.175
Zetax(%)	-	-	1.39	-	1.39
ZMTI(%)	-	-	-	1.39	-
ステアリン酸カルシウム(%)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
物性					
0 時間 (対照)					
引張り強度 (kg/cm ²)	280	258	234	267	243
(psi)	(3986)	(3675)	(3330)	(3798)	(3469)
伸び (破断点) (%)	32.2	19.1	166	410.9	278.6
重量(g)	2.394	2.394	0.8	0.82	0.82
160℃での老化 (5 日)					
引張り強度 (kg/cm ²)	265	255	252	282	241
(psi)	(3778)	(3534)	(3591)	(4024)	(3428)

[A table 4] A table 4

残留強度(%)	94.8	96.2	107.8	105.9	98.8
伸び (破断点) (%)	22.3	15.2	23.38	145	14.97
残留伸び(%)	69.3	79.6	14.08	35.28	5.37
重量損失(%)	0.8	0.9	0	0	-1.22
(10日)					
引張り強度 (kg/cm ²)	272	257	258	263	254
(psi)	(3876)	(3660)	(3670)	(3750)	(3622)
残留強度(%)	97.2	99.6	110.2	101.3	104.4
伸び (破断点) (%)	16.2	10.3	28.13	78.1	13.17
残留伸び(%)	50.3	53.9	16.9	19	4.7
重量損失(%)	10.5	16.9	0	-2.4	-1.2
(20日)					
引張り強度 (kg/cm ²)	275	230	225	266	239
(psi)	(3921)	(3274)	(3201)	(3786)	(3402)
残留強度(%)	98.4	89.1	96.1	99.7	98.1
伸び (破断点) (%)	9.9	1.87	2.557	82.4	4.779
残留伸び(%)	30.8	9.8	1.5	20.1	1.7
重量損失(%)	29.5	32.3	0	-2.4	-1.2
(30日)					
引張り強度 (kg/cm ²)	破壊	破壊	75	278	102
(psi)			(1076)	(3962)	(1454)
残留強度(%)			32.31	104.3	41.9
伸び (破断点) (%)			0.5861	4.413	0.8279
重量損失(%)			0.375	1.1	1.34

[A table 5] Table 4 (continuation)

サンプル	4
BMWD PP1(%)	-
PP-g-S(%)	26.265
BMWD PP2(%)	12
BMWD PP3(%)	19.1
CaCO ₃ (%)	30
Kraton G1652(%)	5.5
Polysar EPM306P(%)	5.5
Irganox 1010(%)	0.175
Zetax(%)	-
ZMTI(%)	1.39
ステアリン酸カルシウム(%)	0.07
物性	
0 時間 (対照)	
引張り強度 (kg/cm ²)	253
(psi)	(3604)
伸び (破断点) (%)	274.3
重量(g)	0.8
160℃での老化 (5 日)	
引張り強度 (kg/cm ²)	260
(psi)	(3705)
残留強度(%)	102.8

伸び (破断点) (%)	113.5
残留伸び(%)	41.37
重量損失(%)	-1.25
(10日)	
引張り強度 (kg/cm ²)	256
(psi)	(3654)
残留強度(%)	101.4
伸び (破断点) (%)	94.9
残留伸び(%)	34.6
重量損失(%)	-1.25
(20日)	
引張り強度 (kg/cm ²)	250
(psi)	(3570)
残留強度(%)	99.1
伸び (破断点) (%)	44.9
残留伸び(%)	16.4
重量損失(%)	-1.25
(30日)	
引張り強度 (kg/cm ²)	139
(psi)	(1981)
残留強度(%)	54.97
伸び (破断点) (%)	0.9449
残留伸び(%)	0.34

[0030] Data show that the improved heat aging nature is shown as compared with the constituent with which an impact denaturation polypropylene-g-styrene constituent including an inorganic bulking agent and the combination of the zinc salt of a hindered phenolic compound and a mercapto compound does not contain zinc salt.

[0031] [Example 5] This example proves the effectiveness about heat aging when introducing into the impact denaturation constituent containing the graft copolymer to which styrene carried out the graft polymerization of the combination of the zinc salt of a hindered phenolic compound and a mercapto compound to 35% of talc bulking agent on the trunk of a propylene homopolymer. The propylene homopolymer used as a trunk polymer is the same as that of an example 4. The graft copolymer added per 100 sections of polypropylene, and the 85 sections of styrene, and prepared the monomer speed of supply like the example 1 except having considered as a part for 1pph/. Subsequently a graft copolymer is BMW D given in an example 4. It blended with PP2. > The 35% Jetfil625C talc (marketed from Luzenac America) which has 2-micrometer particle size distribution was added to both samples. The unusual appearance polyolefine (Het.polyorefin 1) which consists of 40% of propylene homopolymer matrix, and 60% of ethylene / propylene copolymer (60% of

ethylene contents) was also added. In order to protect a stabilizer from compound-ization in the inorganic part of a constituent carried out by not stabilizing a polymer component, Epon 1002F bisphenol A / epichlorohydrin resin (marketed from ShellOil Co.) was added. The used stabilizer package is zinc salt of 0.065% of the weight per total weight of a constituent of calcium stearate, 0.1625% of the weight of an IrganoxB-225 phenol system anti-oxidation agent, and 1.4% of the weight of ZMTI2-mercapto benzimidazole. The sample was made into the compound and it extruded as given in an example 4. This compound sample was cast to the same test bar as an example 2. The result of property assessment is shown in a table 5.

[0032]

サンプル	対照	1
タルク (%)	34.3725	34.3625
BMWD PP2 (%)	14.18	13.78
PP-g-S (%)	20.77	20.27
Het. polyorefin 1 (%)	29.95	29.46
Irganox B-225 (%)	0.1625	0.1625
ステアリン酸カルシウム (%)	0.065	0.065
Epon 1002F (%)	0.5	0.5
ZMTI (%)	-	1.4
物性		
0 時間 (対照)		
引張り強度 (kg/cm ²)	296	290
(psi)	(4214)	(4133)
伸び (破断点) (%)	8.78	15.71
重量 (g)	2.43	2.45
160℃での老化 (5 日)		
引張り強度 (kg/cm ²)	282	291
(psi)	(4015)	(4139)
残留強度 (%)	95.3	100.15
伸び (破断点) (%)	6.4	10.27
残留伸び (%)	72.9	65.37

[A table 6] A table 5

重量損失(%)	0.1	0.408
(10日)		
引張り強度 (kg/cm ²)	284	291
(psi)	(4044)	(4151)
残留強度(%)	96.0	100.44
伸び (破断点) (%)	4.13	10
残留伸び(%)	47.0	63.65
重量損失(%)	6.7	0.408
(20日)		
引張り強度 (kg/cm ²)	223	270
(psi)	(3182)	(3841)
残留強度(%)	75.5	92.93
伸び (破断点) (%)	1.33	4.214
残留伸び(%)	15.1	26.82
重量損失(%)	17.4	0.408
(30日)	破壊	
引張り強度 (kg/cm ²)		164
(psi)		(2341)
残留強度(%)		56.64
伸び (破断点) (%)		1.15
残留伸び(%)		7.32
重量損失(%)		6.12

[0033] Data show that the heat aging nature improved as compared with a hindered phenolic compound and the constituent with which a talc restoration impact denaturation polypropylene-g-styrene constituent including the combination of the zinc salt of a mercapto compound does not contain zinc salt is shown.

[0034] [Example 6] This example proves the effectiveness about heat aging when introducing into the impact denaturation constituent containing the graft copolymer to which methyl methacrylate-KO-methyl acrylate carried out the graft polymerization of the combination of the zinc salt of a hindered phenolic compound and a mercapto compound on the trunk of a propylene homopolymer. The propylene homopolymer used as a trunk polymer is the same as that of an example 4. The monomer used the above-mentioned peroxide initiation graft polymerization method, it is 115 degrees C in graft temperature, and the graft was carried out on the trunk of polypropylene. Methyl methacrylate (per polypropylene 100 section 91.4 sections) and the methyl acrylate of 3.6pph(s) were added. The Lupersol PMS50% t-butylperoxy-2-ethylhexanoate in a mineral spirit (marketed from Elf Atochem) was used as a peroxide initiator. The monomer was supplied by part for 0.9pph/. The reaction condition was maintained for 30 minutes at 115 degrees C after completing addition of a monomer and a peroxide. Subsequently, temperature was raised to 140 degrees C in 2 hours under the nitrogen purge. A graft copolymer is BMWD given in an example 4. It blended with PP2. The impact modifier used with a table 6 is Engage8150 ethylene / octene -1 copolymer (a comonomer content is 25%), and is marketed from DuPont-Dow Elastomers. The used stabilizer package is 0.1%

of the weight per total weight of a constituent of calcium stearate, 0.25% of the weight of an Irganox B-215 anti-oxidation agent and 1.96% of the weight of Zetax zinc 2-mercaptobenzothiazole, or ZMTI zinc 2-mercapto benzimidazole. An Irganox B-215 phenol system anti-oxidation agent is the mixture of the Irganox 1010 anti-oxidation agent 1 section and the Irgafos 168 stabilizer 2 section, and is marketed from CIBASpecialty Chemicals Corp. The sample was made into the compound, and it extruded at the barrel temperature of 230 degrees C with 34mm Leistritz extruder, and extruded by screw rate 350rpm by 22kg (50lb) in regurgitation rate / time amount. This compound sample was cast to the same test bar as an example 2. The result of property assessment is shown in a table 6.

[0035]

サンプル	対照	1	2
PP-g-MMA PP(%)	40.1	40.1	40.1
BMWD PP2(%)	44.55	42.59	42.59
Engage 8150(%)	15	15	15
Irganox B-215(%)	0.25	0.25	0.25
ステアリン酸カルシウム(%)	0.1	0.1	0.1
Zetax(%)	-	1.96	-
ZMTI(%)	-	-	1.96
0 時間 (対照)			
引張り強度 (降伏点)			
(kg/cm ²)	338	333	329
(psi)	(4820)	(4740)	(4693)
伸び (降伏点) (%)	4.19	3.4	4.19
試験棒重量(g)	1.921	1.95	1.94
160℃での老化 (5 日)			
引張り強度 (降伏点)			
(kg/cm ²)	340	322	313
(psi)	(4849)	(4582)	(4463)
伸び (降伏点) (%)	22.8	3.1	2.84
試験棒重量(g)	1.9	1.936	1.913
重量損失(%)	1.1	0.7	1.4

[A table 7] A table 6

(10日)			
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	5 (77.57)	304 (4326)	311 (4424)
伸び (降伏点) (%)	0.307	2.76	2.92
試験棒重量(g)	1.65	1.925	1.915
重量損失(%)	14.1	1.3	1.3
(17日)	破壊		
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)		216 (3073)	211 (3009)
伸び (降伏点) (%)		1.55	2.08
試験棒重量(g)		1.9	1.89
重量損失(%)		2.6	2.6
(24日)		破壊	
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)			16 (240.5)
伸び (降伏点) (%)			0.696
試験棒重量(g)			1.766
重量損失(%)			9

(30日)			破壊
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)			
伸び (降伏点) (%)			
試験棒重量(g)			
重量損失(%)			

[0036] Data show that the improved heat aging nature is shown as compared with the hindered phenolic compound and the constituent with which an impact denaturation polypropylene-g-methyl methacrylate constituent including the combination of the zinc salt of a mercapto compound does not contain zinc salt.

[0037] [Example 7] This example proves the effectiveness about heat aging when introducing into the impact denaturation constituent containing the graft copolymer (PP-g-S/MA) to which styrene, alpha methyl styrene, and a maleic anhydride carried out the graft polymerization of the combination of the zinc salt of a hindered phenolic compound and a mercapto compound on the trunk of a propylene homopolymer. The propylene homopolymer used as a trunk polymer is the same as that of an example 4. The monomer used the above-mentioned peroxide initiation graft polymerization

method, and it is 90 degrees C in graft temperature, and it carried out the graft on the trunk of polypropylene. Alpha methyl styrene (44% of total monomer weight), styrene (19.6%), and a maleic anhydride (36.4%) were added with all the monomer addition levels of the monomer of per 100 sections of polypropylene, and the 95 sections. The Lupersol PMS50% t-butylperoxy2-ethylhexanoate in a mineral spirit (marketed from Elf Atochem) was used as a peroxide initiator. The monomer was supplied by part for 0.75pph/. The mole ratio of a monomer pair initiator was 100. The reaction condition was maintained for 30 minutes at 90 degrees C after completing addition of a monomer and a peroxide. Subsequently, temperature was raised to 140 degrees C in 3 hours under the nitrogen purge. A graft copolymer is BMWD given in an example 4. It blended with PP2 with Engage8150 ethylene / octene-1 copolymer rubber as an impact modifier. The used stabilizer package is 0.25% of the weight per total weight of a constituent of an Irganox B-215 anti-oxidation agent, 0.1% of the weight of calcium stearate and 1.96% of the weight of Zetax zinc 2-mercaptobenzothiazole, or ZMTI zinc 2-mercapto benzimidazole. It extruded like the publication in the example 6 except having made the sample into the compound and having considered as the barrel temperature of 240 degrees C. This compound sample was dried at 80 degrees C for at least 4 hours, before casting in order to remove surface moisture. The sample was cast to the same test bar as an example 2. The result of property assessment is shown in a table 7.

[0038]

サンプル	対照	1	2
PP-g-S/MA (%)	40.1	40.1	40.1
BMWD PP2(%)	44.55	42.59	42.59
Engage 8150(%)	15	15	15
Irganox B-215(%)	0.25	0.25	0.25
ステアリン酸カルシウム(%)	0.1	0.1	0.1
Zetax(%)	-	1.96	-
ZMTI(%)	-	-	1.96
0 時間 (対照)			
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	320 (4561)	312 (4450)	326 (4646)
伸び (降伏点) (%)	3.97	3.75	3.88
試験棒重量(g)	1.932	1.939	1.937
160℃での老化 (5 日)			
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	309 (4399)	303 (4315)	301 (4292)
伸び (降伏点) (%)	16	3.49	5.98
試験棒重量(g)	1.939	1.914	1.943
重量損失(%)	+0.4	1.3	+0.3

[A table 8] A table 7

(10日)			
引張り強度 (降伏点)			
(kg/cm ²)	133	298	301
(psi)	(1896)	(4239)	(4295)
伸び (降伏点) (%)	1.2	3.96	5.96
試験棒重量(g)	1.89	1.93	1.92
重量損失(%)	2.2	0.5	0.8
(17日)	破壊		
引張り強度 (降伏点)			
(kg/cm ²)		110	266
(psi)		(1568)	(3789)
伸び (降伏点) (%)		0.895	2.16
試験棒重量(g)		1.92	1.91
重量損失(%)		1	1.4
(24日)		破壊	
引張り強度 (降伏点)			
(kg/cm ²)			253
(psi)			(3604)
伸び (降伏点) (%)			1.55
試験棒重量(g)			1.915
重量損失(%)			1.2

(30日)			破壊
引張り強度 (降伏点)			
(kg/cm ²)			
(psi)			
伸び (降伏点) (%)			
試験棒重量(g)			
重量損失(%)			

[0039] Data show that the improved heat aging nature is shown as compared with the hindered phenolic compound and the constituent with which impact denaturation polypropylene-g-alpha methyl styrene / styrene / maleic-anhydride constituent including the combination of the zinc salt of a mercapto compound do not contain zinc salt.

[0040] [Example 8] This example proves the effectiveness about heat aging when introducing into the impact denaturation constituent containing the graft copolymer (PP-g-S) to which styrene carried out the graft polymerization of the combination of the zinc salt of a hindered phenolic compound and a mercapto compound on the trunk of a propylene homopolymer. This constituent contains talc or CaCO₃ as a bulking agent. The propylene homopolymer used as a trunk polymer is the same as that of an example 4. The graft copolymer added per 100 sections of polypropylene, and the 85 sections

of styrene, and prepared the monomer speed of supply like the example 1 except having considered as a part for 1pph/. A graft copolymer is BMWD given in an example 4. It blended with PP2 and unusual appearance polyolefine given in an example 5. CaCO₃ is indicated by the example 4. Talc is indicated by the example 5. Epon1002F bisphenol A / epichlorohydrin resin was added with the stabilizer package. The stabilizer package contains 0.13% of the weight per total weight of a constituent of an Irganox B-215 phenol system anti-oxidation agent, and 1.3% of the weight of ZMTI zinc 2-mercapto benzimidazole. The sample was made into the compound and extruded like the example 6. This compound sample was cast to the same test bar as an example 2. The result of property assessment is shown in a table 8.

[0041]

サンプル	対照 1	対照 2	1	2
CaCO ₃ (%)	35	-	35	-
タルク (%)	-	34.75	-	34.75
PP-g-S (%)	20.9	20.9	20.9	20.9
BMWD PP2 (%)	23.47	23.47	22.17	22.17
Het. polyolefin 1 (%)	20.5	20.5	20.5	20.5
Epon 1002F (%)	-	0.25	-	0.25
Irganox B-215 (%)	0.13	0.13	0.13	0.13
ZMTI (%)	-	-	1.3	1.3
0時間 (対照)				
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	235 (3345)	351 (4998)	236 (3359)	347 (4948)
伸び (降伏点) (%)	2.01	1.99	1.8	2.24
試験棒重量(g)	2.396	2.395	2.432	2.429
160℃での老化 (5日)				
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	241 (3430)	249 (3552)	240 (3420)	342 (4878)
伸び (降伏点) (%)	1.88	1.27	1.88	1.85
試験棒重量(g)	2.375	2.364	2.432	2.428
重量損失 (%)	0.9	1.7	0	0.05

[A table 9] A table 8

(10日)				
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)	46 (661.1)	275 (3915)	231 (3290)	303 (4321)
伸び (降伏点) (%)	0.62	0.938	1.85	1.59
試験棒重量(g)	2.14	2.24	2.42	2.43
重量損失(%)	10.7	6.5	0.5	0
(17日)	破壊	破壊	破壊	破壊
引張り強度 (降伏点) (kg/cm ²) (psi)				
伸び (降伏点) (%)				
試験棒重量(g)				
重量損失(%)				

[0042] Data show that the improved heat aging nature is shown as compared with the inorganic bulking agent, the hindered phenolic compound, and the constituent with which an impact denaturation polypropylene-g-styrene constituent including the combination of the zinc salt of a mercapto compound does not contain zinc salt. Other descriptions, advantages, and embodiments of this invention indicated here will become this contractor with the clear thing easily by reading the content of the above-mentioned disclosure. Although the specific embodiment of this invention was indicated by the considerable detail about this, a transformation and deformation of these embodiments will become effective, without deviating from the pneuma and the range of this invention by which the claim was indicated and carried out.

[Translation done.]

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**